BAND 97 OKTOBER 1941 Postverlagsort Dresden HEFT 1

UNIVERSITY OF HAWAII
NOV - 1947
LIBRARY

KOLLOID ZEITSCHRIFT

ZEITSCHRIFT FÜR WISSENSCHAFTLICHE UND TECHNISCHE KOLLOIDCHEMIE

Organ für das Gesamtgebiet der reinen und angewandten Kolloidchemie und für die Veröffentlichungen der **Kolloid-Gesellschaft** / Unter Mitwirkung zahlreicher Fachgelehrter und Praktiker herausgegeben von

WOLFGANG OSTWALD
(UNIVERSITÄT LEIPZIG)

REFERATENTEIL UNTER DER REDAKTION VON Dr. Dr. **R. E. LIESEGANG**
Institut für Kolloidforschung, Kaiser-Wilhelm-Institut für Biophysik, Frankfurt a. M.

PATENTTEIL UNTER DER REDAKTION VON DIPL.-ING. Dr. Dr. **J. REITSTÖTTER**, BERLIN

INHALT

Aus dem Laboratorium für Elektrizität der Universität Jassy (Rumänien).

Procopiu, St. (Jassy, Rumänien), Die longitudinale Depolarisation des Lichtes in Suspensionen von kristallinen Partikeln und kolloiden Suspensionen (mit 12 Abb.) 1

Aus dem Physikalischen Institut der Technischen Hochschule Danzig-Langfuhr, dem Forschungslaboratorium I Siemens-Werke und dem Laboratorium für Elektronenoptik der Siemens und Halske A.G., Berlin.

Haß, G., und **H. Kehler** (Danzig-Langfuhr), Untersuchungen an elektrolytisch erzeugten und getemperten Aluminiumoxydschichten mittels Elektronen-Interferenzen und im Übermikroskop (mit 18 Abb.) . . 27

Aus dem Forschungsinstitut des Zellwolle- und Kunstseide-Rings G. m. b. H. Berlin-Zehlendorf (Dir.: Dr. E. Franz) und der Physikalisch-Chemischen Abteilung des Mineralogischen Instituts der Universität Leipzig (Direktor: Prof. Dr. E. Schiebold).

Franz, E. (Berlin-Zehlendorf), **L. Wallner** und **E. Schiebold** (Leipzig), Beitrag zur Deutung übermikroskopischer Aufnahmen von Faserpräparaten (mit 2 Abb.) 36

Aus dem Institut für theoretische Hüttenkunde und physikalische Chemie der Technischen Hochschule Aachen; Vierjahresplan-Institut.

Jenckel, E., und **F. Nagel** (Aachen), Rückfederung und Doppelbrechung an gewalztem Polystyrol (mit 12 Abb.) 37

Aus dem Physikalisch-chemischen Universitätslaboratorium Upsala/Schweden (Direktor: The Svedberg).

Björnståhl, Y. (Upsala, Schweden), Über Strömungsdoppelbrechung in absorbierenden aktiven Lösungen. I. Meßmethoden (mit 5 Abb.) 46

Umstätter, H. (Ploesti, Rumänien), Strukturmechanik zähelastischer Kontinua, V. Viskosität und Molekulargewicht (mit 3 Abb.) 53

Aus dem Forschungslaboratorium für Rheologie und Viskosimetrie der Firma Gebr. Haake, Medingen-Dresden

Höppler, F. (Dresden), Drucklyosorption (mit 8 Abb.) 61

Aus dem Physikalisch-chemischen Institut der Åbö-Akademie Åbo (Finnland).

Ekwall, P. (Åbo, Finnland), Zur Kenntnis der Konstitution der verdünnten Seifenlösungen. V. Die Hydrolyse des Natriumkaprinats (mit 6 Abb.) 71

Aus dem Wissenschaftlichen Laboratorium der Firma F. Blumhoffer Nachfolger, Köln.

Dobrowsky, A. (Köln), Über die Darstellung der Stabilität kolloider Systeme durch Isochronen und einige Beobachtungen an SiO_2-Solen (mit 10 Abb.) 80

Aus den Forschungslaboratorien Prof. Dr. K. Heß im Kaiser-Wilhelm-Institut für Chemie, Berlin-Dahlem.

Heß, K., und **W. Gramberg** (Berlin), Farbstoffadsorption bei Zellulose und ihren Mahlprodukten (mit 9 Abb.) 87

Fortsetzung umstehend

VERLAG VON THEODOR STEINKOPFF, DRESDEN UND LEIPZIG

Aus dem Institut für Kolloidforschung, Frankfurt a. M.

Liesegang, R. E. (Frankfurt a. M.), Ein kolloider Wärmeindikator. II. (mit 5 Abb.) 96

Aus dem Institut für Gerbereichemie der Technischen Hochschule Darmstadt (Vorstand: Prof. Dr. A. Küntzel).

Küntzel, A. (Darmstadt), Bemerkung zur Theorie der mineralischen Gerbung (mit 2 Abb.) 99

Meyer, K. H. (Genf, Schweiz), Über molekulare Ordnungszustände und einige durch sie bedingte Eigenschaften in makromolekularen Stoffen. Bemerkungen zu der gleichnamigen Arbeit von F. H. Müller 105

WISSENSCHAFTLICHE UND TECHNISCHE SAMMELREFERATE

Aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für Biochemie Berlin-Dahlem.

Schramm, G. (Berlin-Dahlem), Die luftgetriebene Ultrazentrifuge (mit 15 Abb.) . 106

Referate:

I. Grenzschichtforschung 115
II. Film- und Fadenforschung 115
IV. Methoden, Apparate und Analyse 115
V. Mineralogie und Agrikulturchemie . 116
VI. Biochemie und Medizin 117
VII. Technische Kolloidforschung 120

Bücherbesprechungen:

Ostwald, Wi., Chemische Farblehre. (Die Farblehre, 3. Buch.) [Herausgegeben von E. Ristenpart.] 121
Ziegelmayer, Wi., Rohstoff-Fragen der deutschen Volksernährung. 4. verbesserte und erweiterte Aufl. 122

Patent-Teil

Krczil, F. (Aussig/Elbe), Über die Verwendung von aktiven Stoffen zur Bekämpfung von pflanzlichen und tierischen Schädlingen 122

Notizen 128

Die nächsten Hefte der **„Kolloid-Zeitschrift“** werden u. a. folgende Arbeiten enthalten:

Krczil, F., Über die Verwendung von aktiven Stoffen zur Bekämpfung von pflanzlichen und tierischen Schädlingen.

Lüppo-Cramer, Zu den Vorgängen bei der Solarisation und der Reifungskeim-Anätzung.

Rossi, C., Strukturviskosität in Solen von hydrophilem Charakter, I und II.

Höppler, F., Die Plastizität des Eises.

Bielenberg, W., und H. Goldhahn, Über die Adsorption von Oxybenzolen an Bleicherden.

Wicke, E., und R. Kallenbach, Die Oberflächendiffusion von Kohlendioxyd in aktiven Kohlen.

v. Antropoff, A., Untersuchungen über die Adsorption von Gasen durch feste Oberflächen von kleinsten bis zu höchsten Drucken. I., II.

Scheele, W., und L. Steinke, Die Bildung von Kunstharzen aus Schiff'schen Basen. I.

Linke, R., Einige Betrachtungen über das Wesen der Schmieröle.

Ziegenspeck, H., Metachroismus und Dichroismus der Faserfärbungen als eine Folge von Größe und Gestalt der Faser- und Farbstoffteilchen.

Teodoresco, E. C., und E. Angelescu, Über die Entstehung und die Umkehr gewisser oberflächlicher Strukturen von Algen-Zoosporen.

Rădulescu, D., Beiträge zur Kenntnis der Struktur der Flüssigkeiten in der Kapillarschicht.

Passer, M., Betrachtungen zur kathodischen Abscheidung von Metallpulver.

Lieser, Th., Wasserlösliche Zellulose.

Hoffmann, K., u. H. Peter, Eine neue Methode zur Bestimmung der Schaumfähigkeit, und die Einführung einer mittleren Lebensdauer τ zu ihrer Charakterisierung.

Schwarz, H., und H. A. Wannow, Über den Einfluß des Polymerisationsgrades auf die mechanischen Eigenschaften von Regeneratfasern.

Philippoff, W., und K. Heß, Über den Einfluß der Solvatation auf die Viskosität von Lösungen (Untersuchung an Paraffinderivaten).

Hermans, P. H., Einige spezielle Betrachtungen über Gelstruktur und Quellung.

Hermans, P. H., Die Sorptionskurve isotroper Zellulose. (Zugleich: Herstellung völlig isotroper Zellulosefäden.)

Hermans, P. H., Quantitative Methoden zur Bestimmung des Orientierungsgrades gedehnter Zellulosefäden, ihre Grenzen und gegenseitigen Beziehungen.

de Booys, J., und P. H. Hermans, Zur Ableitung eines „mittleren Orientierungswinkels“ aus dem Röntgendiagramm.

Hermans, P. H., und P. Platzek, Über die hohe Dehnbarkeit der Zellulosegele.

Hermans, P. H., Die Doppelbrechung durch Dehnen orientierter isotroper Zellulosefäden.

Hermans, P. H., Änderung der Doppelbrechungs-Dehnungsfunktion isotroper Zellulosefäden, durch Variation ihrer Herstellungsbedingungen.

Schachowskoy, Th., und H. G. Fröhlich, Zur Kenntnis der Zirkongerbung.

Wergin, W., Welche Aussagen gestattet die Elektronenmikroskopie über den Aufbau der Zellulosefasern?

Ulmann, M., Struktur und Reaktionsfähigkeit bei Zellulose.

Balarew, D., Der disperse Bau der festen Systeme und seine thermodynamische Begründung. V.

Die nächsten Hefte der **„Kolloid-Beihefte“** werden u. a. folgende Arbeiten enthalten:

Hrubišek, J., Filtrationsgeometrie der Kugelsysteme.

Samec, M., Die neueren Ergebnisse der Stärkeforschung. V.

KOLLOID-ZEITSCHRIFT

97. Band Oktober 1941 Heft 1

Aus dem Laboratorium für Elektrizität der Universität Jassy (Rumänien).

Die longitudinale Depolarisation des Lichtes in Suspensionen von kristallinen Partikeln und kolloiden Suspensionen.*)

Von Stefan Procopiu (Jassy, Rumänien). (Eingegangen am 21. Juni 1941)

1. Einleitung. Die Anisotropie der Suspensionsteilchen und der kolloiden Partikel wird mit Hilfe optischer Methoden, wie durch Ultramikroskopie, akzidentelle Doppelbrechung im elektrischen oder magnetischen Felde oder in strömender Flüssigkeit, durch den akzidentellen Dichroismus und mit Hilfe der Analyse durch Röntgen- oder Elektronenstrahlen festgestellt. In der vorliegenden Arbeit lege ich eine andere Methode für die Anisotropieerforschung der Partikeln einer Suspension dar: die Depolarisation der Lichtstrahlen beim Durchgang durch eine Flüssigkeit, die Suspensionsteilchen enthält. Zum Unterschied von der seitlichen Depolarisation im Tyndall-Effekt werde ich sie Längsdepolarisation oder longitudinale Depolarisation nennen. Die longitudinale Depolarisation der polarisierten Lichtstrahlen, welche durch kristalline Suspensionen und kolloide Lösungen mit anisotropen Partikeln hindurchgehen, wurde vom Verfasser im Jahre 1921 entdeckt[1]). Seither wurde diese Erscheinung entweder von mir oder von meinen Mitarbeitern V. Petrescu (1931), N. Calinicenco (1939) öfters wieder untersucht. Außerdem wurde die Erscheinung noch von O. Groll (1924), W. König (1924), G. I. Pokrowski (1926), Mukhopadhyay (1932), A. Boutaric und L. Bernard (1937), A. Boutaric und J. Breton (1939) studiert.

Diese Untersuchungen haben zu manchen Schlußfolgerungen geführt, und zwar: Die Depolarisation hängt von der Konzentration der Lösungen ab, sie erscheint bei den Suspensionen, in denen die Partikelabmessungen größer als die Wellenlänge des verwandten Lichtes sind, und die Depolarisation ist größtenteils der Doppelbrechung der Suspensionspartikel zuzuschreiben. Um die Erscheinung zu deuten, hat man angenommen, daß für diese großen Teilchen besonders die Gesetze der gewöhnlichen Reflexion und Brechung des Lichtes anzuwenden sind und daß die Depolarisation von der Brechung der Strahlen in den doppelbrechenden Teilchen herrührt (Procopiu), oder daß die Depolarisation von der Mischung eines Teiles des Lichtes, das durch die Lösung unmittelbar und im polarisierten Zustande hindurchgeht, und eines anderen Teiles derselben Lichtstrahlen, die von den Partikeln zerstreut und depolarisiert werden, herkommt (Pokrowski, Boutaric). Der Einladung von Herrn Wo. Ostwald folgend, werde ich hier einen zusammenfassenden Bericht über meine Ergebnisse, über die meiner Mitarbeiter sowie auch über die anderer Forscher vorlegen; ich werde auch die zwei für diese Erscheinung gegebenen Erklärungen ausführlich darstellen. Zum Schluß werde ich noch auf etliche Anwendungen dieser Erscheinung eingehen.

I. Meßmethode.

2. Das Auftreten der Erscheinung. Nach dem Durchgang eines polarisierten Strahlenbündels durch eine suspendierte Teilchen enthaltende Flüssigkeit oder durch gewisse kolloide Lösungen bleibt das Licht nur teilweise polarisiert, das heißt, das Licht wird depolarisiert. Die Suspensionen, welche diese Erscheinung zeigen, sind: Borsäure in Petroleum, Kalziumkarbonat in Petroleum, Kalziumkarbonat-Niederschlag in Wasser und überhaupt Suspensionen von kristallinen Pulvern in Wasser, Vanadinpentoxyd in gealterter Lösung oder im Gelzustande, die Emulsionen von Silberchlorid in der Gelatine einer photographischen Platte, Zellulosepapier, dünne feste Schichten von Paraffin, Lanolin, Vaselin, Fettsäuren auf Glas, Salmiaknebel in der Luft usw.

Das Studium dieser Erscheinung kann dazu dienen, um zu erkennen, ob die Partikel in der Suspension kristallin sind, in welcher Zeitdauer ein Kolloidteilchen anisotrop werden kann oder in welcher Zeitdauer in einem Niederschlage befindliche kristalline Partikel anwachsen und eine bestimmte Größe erlangen. Die Erscheinung

*) Deutsch bearbeitet von K. Hoffmann, Leipzig.

[1]) St. Procopiu, Dépolarisation de la lumière par les liquides tenant en suspension des particules cristallines, C. R. Acad. Sci. Paris **173**, 409 (1921); Sur la biréfringence électrique et magnétique des suspensions, Ann. Physique (10e série), **1**, 270—277 (1924).

platte, $\delta = (n' - n)\, l$, l die Dicke der Platte und λ die Wellenlänge ist.

Der Analysator wird die beiden Bilder auf gleiche Helligkeit bringen, wenn der Drehungswinkel α einen solchen Wert erlangt hat, daß

$$\operatorname{tg}^2 \alpha = \frac{J_1}{J_2} = \frac{\sin^2 2\varphi \cdot \sin^2 \beta}{1 - \sin^2 2\varphi \cdot \sin^2 \beta}. \qquad (9)$$

Das Ergebnis ist dasselbe, wie wenn eine Depolarisationserscheinung einwirkte. Um die Doppelbrechung der im Strahlengang eingeführten fremden Stoffe in der Messung des Winkels α zu vermeiden, muß man darauf achten, daß der Wert von φ gleich Null ist.

Mit Hilfe des Doppelspatprismas läßt sich nun die Doppelbrechung einer im Strahlengang eingeführten Kristallplatte bestimmen. Nämlich, man dreht die zwischen den Polarisator und das Doppelspatprisma eingeführte Kristallplatte so lange, bis im Gesichtsfelde die Bilder verschwinden; in diesem Falle stimmt die Hauptebene der Platte mit der des Prismas überein. Dreht man nun die Platte um den Winkel $\varphi = 45^0$, so hat man $\sin 2\varphi = 1$, und die Gleichung (9) wird:

$$\operatorname{tg}^2 \alpha = \frac{\sin^2 \beta}{1 - \sin^2 \beta} = \operatorname{tg}^2 \beta \text{ oder } \alpha = \beta. \qquad (10)$$

Mit anderen Worten, der Depolarisationswinkel α gibt auch die Doppelbrechung β der im Strahlengang eingeführten Kristallplatte an, wenn die Hauptebene der Kristallplatte mit der Hauptebene des Doppelprismas einen Winkel von 45^0 einschließt. Diese Methode könnte zur Messung der elektrischen Doppelbrechung einer Flüssigkeit dienen unter der Bedingung, daß die Flüssigkeit keine depolarisierende Wirkung auf das Licht ausübt und keine Drehung der Polarisationsebene bewirkt.

5. Einfluß der Lichtstreuung auf die Depolarisationsmessungen. Das Licht, welches durch eine Suspension hindurchgeht, ist von den durch die Teilchen gestreuten oder mehrfach reflektierten Strahlen begleitet. Dieses diffuse Licht bildet um das primäre Strahlenbündel einen Kegel, der jede Messung zufolge der unspezifischen Aufhellung des ganzen Gesichtsfeldes unmöglich macht. Um den Eintritt des diffusen Lichtes in den Analysator zu vermeiden, wird die Meßzelle dicht hinter dem Polarisator und sehr weit entfernt vom Analysator angeordnet. Das vom polarisierten Licht herrührende Bild ($J_2 = {}^1/_2 N$) hat manchmal keine präzise Grenze, und ist oft von einem Lichthof begleitet. So ist dies der Fall bei einem feinen Niederschlag von $CaCO_3$ in Wasser, solange die Teilchen klein sind und noch wachsen. Der Halo ist wahrscheinlich auf die mehrfachen Reflexionen an den kristallinen Teilchen oder auf die mehrfachen Brechungen zurückzuführen[5]). Wenn man mit weißem Licht arbeitet, haben manchmal die beiden Bilder einen kleinen Farbunterschied; bei dem polarisierten Bilde rührt dies von einer bevorzugten Absorption einiger Wellenlängenbereiche seitens der Teilchen her.

II. Depolarisation durch Suspensionen.

6. Depolarisation in Suspensionen. Eine gute Übersicht über die Erscheinung gibt die Tabelle I, wo in der ersten Spalte feine Suspensionen eingetragen sind, die solche Konzentrationen aufweisen, daß die Lichtstrahlen noch hindurchgehen können, in der zweiten Spalte die Werte des Depolarisationswinkels α für eine 22 cm dicke Flüssigkeitsschicht und in der dritten Spalte die Werte der Depolarisierung $D = 2 \sin^2 \alpha$ zu finden sind. Soweit die Depolarisation von der Farbe der Einfallsstrahlen unabhängig ist, sind die Werte der Tabelle für weißes Licht angegeben.

Tabelle I. Trog 22 cm lang.

Suspension	α	$D \cdot 100$
Leitungswasser	0	0
Schwefelkohlenstoff	$<0{,}5^0$	$<0{,}015$
Borsäure-Lösung		
Ca-Benzoat-Lösung		
Suspension Alaun—Petroleum	1^0	0,06
Suspension Kochsalz—Petrol.	2^0	0,24
Niederschlag AgCl	2^0	0,24
Suspension Glas—Petroleum .	5^0	1,52
Suspension Quarz—Petroleum	6^0	2,18
Niederschlag $AlCl_3 + K_2SO_4$.	8^0	3,87
Susp. Ca-Benzoat—Petroleum	22^0	28,07
Niederschlag $CaCO_3$—Wasser.	26^0	38,4
Suspension Spat—Wasser . .	33^0	59,3
Niederschlag Bi-tartrat . . .	29^0	47
Borsäure—Petroleum	36^0	69
Kolloidlösung Fe_2Cl_6	26^0	38,4

Aus dieser Tabelle geht hervor, daß die Depolarisation der reinen Flüssigkeiten und der Lösungen praktisch Null ist, sogar auch wenn es sich um stark anisotrope Moleküle handelt, wie es bei Borsäure der Fall ist. Die Depolarisation ist

[5]) Haloerscheinungen, erhalten durch Kristallniederschläge auf Glasplatten, in E. Mascart, Traité d'Optique **1893**, Tome III, 527. Halo, erhalten durch Doppelbrechung in Glyzerinemulsionen, in einer Mischung von Benzol und Azeton, in C. M. Sogani, Philos. Mag. (7) **1**, 321 (1926). Halo in reinen Flüssigkeiten mit großen Molekeln, J. Plotnikow und Splait, Physik. Z. **31**, 369 (1930). Nach S. M. Mitra, Z. Physik **96**, 34 (1935), ist der Plotnikow-Effekt auf die Verunreinigungen der Flüssigkeit zurückzuführen.

schwach bei den nichtkristallinen Suspensionen oder bei solchen, wo die Teilchen im kubischen System kristallisieren, wie Alaun, Kochsalz, AgCl-Niederschlag. Die Depolarisation ist stark bei den Suspensionen mit kristallinen, doppelbrechenden Teilchen, wie Ca-Benzoat, Ca-Karbonat, Spat, Borsäure, Eisenspat. Darum muß man, wenn man die elektrische oder magnetische Doppelbrechung dieser Suspensionen untersucht, mit kurzen Flüssigkeitssäulen und verdünnten Suspensionen arbeiten.

Eine besondere Erwähnung sollen hier die Suspensionen von Glas in Petroleum finden, die eine starke Depolarisierung, von derselben Größenordnung wie die Quarzsuspensionen, geben. Diese Glassuspensionen haben auch eine bedeutende elektrische Doppelbrechung. Um die Depolarisation der Glassuspensionen zu erklären, muß man annehmen, daß die feinen Glasteilchen doppelbrechend sind. Um das Vorhandensein der Glasteilchendoppelbrechung zu verstehen, kann man annehmen, daß in der Glasmasse, die eine Lösung im festen Zustande ist, die Silikatkristalle beim Pulverisieren abspalten, welche dann das Depolarisationsvermögen der Glassuspensionen in Petroleum verursachen. Wäre diese Erklärung richtig, so müßte es sich ergeben, daß die Glassuspensionen im Wasser, in dem sich das Silikat löst, keine Depolarisation bewirken können. Doch, wie aus der Tabelle II zu ersehen ist, ergeben Versuche, die in einem 4,6 cm langen Rohr und mit 4 Tage alten Glassuspensionen ausgeführt wurden, Depolarisationswerte, vergleichbar denen von Petroleum- oder Toluolsuspensionen. Dieses Ergebnis stützt also die obenerwähnte Hypothese nicht.

Tabelle II. 4,6 cm langes Rohr.

Suspension Glas—Wasser . .	$\alpha = 54'$
Suspension Glas—Petroleum .	$\alpha = 63'$
Suspension Glas—Toluol . .	$\alpha = 66'$

Eine zweite Erklärung ist die folgende: Die Glasteilchen sind durch das Zusammendrücken doppelbrechend geworden und bewahren diese Fähigkeit längere Zeit. Versuche haben mir gezeigt, daß eine Glasplatte die Doppelbrechung noch Stunden oder Tage nach dem Aufhören des Druckes beibehält. Neulich hat A. Cotton[6]) konstatiert, daß nach Aufhören einer starken Pressung das Plexiglas etliche Zeit doppelbrechend bleibt. Eine dritte Erklärung wäre die, daß das Glas ein Aggregat von kleinen Quarzkristallen in fester Lösung wäre; folglich wären im Glaspulver Quarzmikrokristalle vorhanden[7]). Diese letzte Hypothese ist wahrscheinlich die richtige.

Diese meine Versuche wurden von O. Groll[8]) und von W. König[9]) (1924) wiederholt, die meine Ergebnisse bestätigten. Groll hat mit einem 1,5 cm dicken Trog und mit derselben Menge Substanz: 0,014 g in 50 ccm Suspension, die Werte in der Tabelle III erhalten, und die Abhängigkeit der Depolarisation von der Doppelbrechung zeigt die folgende Tabelle IV.

Tabelle III.

Suspension	α
Reines Wasser	0
Alaun—Petroleum	40′
Kochsalz—Petroleum . . .	1° 15′
Glas—Petroleum	3° 10′
Quarz—Petroleum	3° 35′
Kalkspat—Petroleum. . . .	20° 45′
Borsäure—Petroleum. . . .	22° 30′

Tabelle IV.

Suspension	α	Kristallsystem
Flußspat—Petroleum. . .	30′	regulär
Salmiak—Petroleum . . .	2° 15′	regulär
Na-Borat—Petroleum . .	3° 30′	regulär
Kadmium-sulfat—Petrol. .	13° 50′	zweiachsig
Kalkspat—Petroleum. . .	21°	hexagonal
Dolomit—Petroleum . . .	26° 25′	hexagonal
Magnesit—Petroleum. . .	17°	hexagonal
Eisenspat—Petroleum . .	16° 15′	hexagonal
Strontianit—Petroleum. .	19° 10′	rhomb.
Aragonit—Petroleum . .	19° 5′	rhomb.

Aus diesen Werten geht hervor, daß die Depolarisation bei den doppelbrechenden kristallinen Suspensionen besonders groß ist. Das Suspensionsmittel scheint keine besondere Rolle in der Depolarisierung zu spielen, wie es aus den folgenden Werten ersichtlich ist: Suspension mit 1 g Borsäure in Petroleum hat $\alpha = 39^0$, in Schwefelkohlenstoff $\alpha = 42^0$, in Petroläther $\alpha = 30^0$.

7. Die Abhängigkeit des Depolarisationsvermögens von der Konzentration

[6]) A. Cotton, Mlle G. Courtot, Mlle J. Guillemin, C. R. Acad. Sci. Paris **207**, 313 (1938).

[7]) A. A. Lebedeff, Trans. Optic. Inst. Petrograd **2**, Nr. 10 (1921); Wallace, Z. anorg. allg. Chem. **63** (1909); Weimarn, Kolloid-Z. **1907** (zit. nach Lebedeff).

[8]) O. Groll, Über die Depolarisation des Lichtes durch Suspensionen kristalliner und nichtkristalliner Teilchen, Physik. Z. **25**, 233—238 (1924).

[9]) Walter König, Ergänzende Bemerkungen zu der vorstehenden Arbeit des Herrn Groll, Physik. Z. **25**, 238 (1924).

der Suspensionen. In der folgenden Tabelle V sind dargestellt: die Depolarisationswinkel α, in Graden gemessen, in Abhängigkeit von der Konzentration C, für die Suspensionen Ca-Benzoat-Petroleum, Quarz-Petroleum, Niederschläge von $CaCO_3$ und $Al_2Cl_6 + K_2SO_4$ im Wasser. Die stärkste Konzentration, bei der die Lichtstrahlen noch hindurchgehen können, wird mit 100 bezeichnet.

Tabelle V.

C	α	$100\frac{\alpha}{c}$	C	α	$100\frac{\alpha}{c}$
Ca-Benzoat—Petroleum			Niederschlag-$CaCO_3$—W.		
100	34°	34	100	23,1°	23,1
63	20,3°	32	66	16,4°	24,8
40	12,0°	30	44	11,1°	25,2
26	8,9°	34	29	6,0°	20,3
13	4,3°	34	19	3,6°	19
6,5	3,0°	46	12,5	2,5°	20
3	1,1°	37	8,4	1,6°	19
Niederschlag-$Al_2Cl_6+K_2SO_4$			Quarz—Petroleum		
100	8°	8	100	6,3°	6,3
61	4,4°	7,2	66	3,7°	5,6
36	2,4°	6,6	33	1,8°	5,5
23	1,6°	7,0	17	1,1°	6,4

Diese experimentellen Ergebnisse sind auch in der Fig. 3 wiedergegeben. Es ist ersichtlich, daß der Depolarisationswinkel α der Konzentration C der suspendierten Teilchen direkt proportional ist. Nämlich:

$$\alpha = Kc. \qquad (11)$$

Solche, auch von Groll (1924) in der Suspension Borsäure-Petroleum und im $CaCO_3$-Niederschlag ausgeführte Messungen sind in der Tabelle VI

Tabelle VI.

Borsäure—Petroleum			$CaCO_3$—Niederschlag		
C	α	$100\frac{\alpha}{c}$	C	α	$100\frac{\alpha}{c}$
100	28,0°	28,0	100	19,1°	19,1
66,6	18,5°	27,8	66	12,7°	19,2
50	13,9°	27,8	44	8,2°	18,6
40	11,2°	28,0	29	5,4°	19,0
33,3	8,9°	26,7	12,5	2,8°	18,4
28,5	7,9°	27,9	8,4	1,6°	18,9

eingetragen. Diese Werte sind in der Fig. 3 vermittels der punktierten Linien wiedergegeben. In der Tabelle VII sind noch die von V. Petrescu (1931) in einer Kalzit-Wasser-Suspension (Länge des Rohres 3,6 cm) erhaltenen Werte eingetragen.

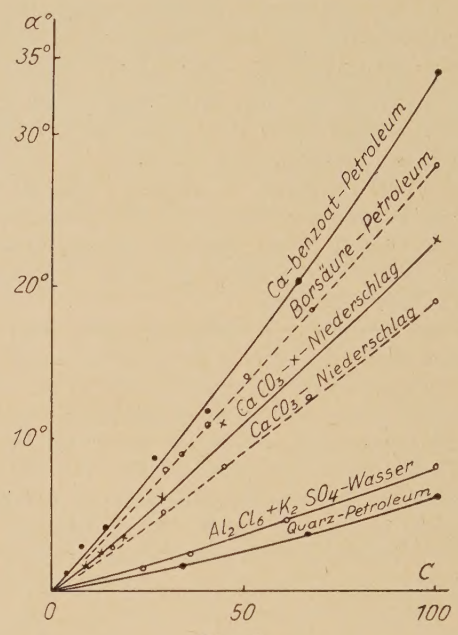


Fig. 3

Tabelle VII.

Suspension Kalzit—Wasser

C	α	$100\frac{\alpha}{c}$
100	25,9°	25,9
66	17,1°	26,0
50	13,0°	26,0
44	11,6°	26,3
36	9,4°	26,1
25	6,5°	26,0
20	5,2°	26,0

Der Bruch $\frac{\alpha}{c}$ ist also für jede Suspension eine bestimmte Konstante; dies bedeutet, daß α der Zahl der getroffenen Teilchen proportional sein wird. Daraus wird gefolgert, daß bei derselben Suspension der Depolarisationswinkel α der Dicke der Flüssigkeitsschicht proportional sein müßte. Groll hat diese Folgerung geprüft, indem er gequollene Gelatine in Zellen von verschiedener Dicke untersuchte. Die Ergebnisse dieser Messungen sind in der Tabelle VIII eingetragen.

Tabelle VIII.

Suspension	Dicke l cm	α	$\frac{\alpha}{l}$
Gelatine	1	8,25°	8,25
Gelatine	2	16,4°	8,2
Gelatine	3,5	28,35°	8,1
Gelatine	4,5	36,5°	8,1

Im allgemeinen kann man also annehmen, daß der Depolarisationswinkel α der getroffenen Teilchenzahl N proportional ist, nämlich:

$$\alpha = KN. \tag{12}$$

8. Depolarisation durch metallische Suspensionen. Die metallische Teilchen enthaltenden Suspensionen depolarisieren die durchgehenden Lichtstrahlen fast überhaupt nicht, wie aus der Tabelle IX zu ersehen ist, obwohl diese

Tabelle IX.

Suspension	α	$D \cdot 100$
Hg — Petroleum	1°,5	0,14
Cu — Petroleum	2°,5	0,38
Ni — Petroleum	1°,5	0,14

Suspensionen eine merkliche elektro- und magnetooptische Wirkung haben[10]). Die metallischen Teilchen sind für das Licht undurchsichtig, und die schwache beobachtete Depolarisation rührt wahrscheinlich von der Reflexion an den Oberflächen der großen Partikeln her.

9. Der Depolarisationswinkel α ist der Doppelbrechung der Partikeln proportional. Ich habe Messungen in Suspensionen von Eisenspat, Kalzit und Quarz in Petroleum ausgeführt. Die Konzentration betrug 10 mg Substanz auf 100 ccm Flüssigkeit, und das Rohr hatte die Länge von 5 cm. In der Tabelle X sind die Werte des Depolarisationswinkels α, der Differenz $n_0 - n_e$ der Brechungszahlen der Teilchen, die die Doppelbrechung charakterisiert, und das Verhältnis $\frac{\alpha}{n_0 - n_e}$, welches die Proportionalität des Depolarisationswinkels mit der Doppelbrechung festzustellen erlaubt, eingetragen.

Tabelle X.

Suspension	α	$n_0 - n_e$	$\frac{\alpha}{n_0 - n_e}$
Siderose—Petroleum (Eisenspat)	10°	0,31	31
Kalzit—Petroleum	6° 18′	0,17	36
Quarz—Petroleum	0° 30′	0,01	50

Aus der Tabelle X ersieht man leicht, daß im allgemeinen sich der Winkel α und die Doppelbrechung $n_0 - n_e$ in derselben Richtung ändern.

[10]) St. Procopiu, Sur la biréfringence électrique et magnétique des suspensions, Ann. Physique (10) **1**, 213—292 (1924).

Ich habe untersucht, ob zwischen dem Winkel α und der Doppelbrechung β eine Beziehung besteht.

Wenn die Suspension N Teilchen enthält und die Doppelbrechung eines einzigen Teilchens β_0 ist, dann wird man $\beta = N\beta_0$ haben. Am Ende dieser Arbeit werde ich die folgende Gleichung ableiten:

$$\sin \alpha = 0{,}7 \sin \beta. \tag{13}$$

Für sehr kleine Winkel kann man schreiben:

$$\alpha = 0{,}7 \cdot \beta. \tag{14}$$

Wenden wir nun die Gleichung (13) oder (14) auf den Fall der Suspension Kalzit-Petroleum von Tabelle X an. Für eine Konzentration von 0,1 mg in 1 ccm Flüssigkeit hat man den Depolarisationswinkel $\alpha = 6^0\,18'$ bekommen. Die Doppelbrechung des Kalzit ist durch: $\beta = \pi \frac{(n_0 - n_e) \cdot e}{\lambda}$ gegeben, wo $\pi = 180^0$, $n_0 = 1{,}658$, $n_e = 1{,}486$, $n_0 - n_e = 0{,}172$, $\lambda = 6 \cdot 10^{-5}$ cm sind. Der e-Wert wird erhalten, indem man das Gewicht des in 1 ccm enthaltenen Stoffes 0,1 mg, durch dessen Dichte, die gleich 2,71 ist, dividiert und mit der Länge des Rohres, die gleich 5 cm ist, multipliziert. Also:

$$e = \frac{0{,}0001 \times 5}{2{,}71} = 3{,}7 \cdot 10^{-5} \times 5,$$

woraus

$$\beta = 180^0 \times \frac{3{,}7 \times 10^{-5} \times 0{,}172 \times 5}{6 \cdot 10^{-5}} = 18^0 \times 5 = 90^0.$$

Berücksichtigt man, daß die Teilchen nach allen Richtungen orientiert sind, also viele von ihnen in der Richtung der optischen Achse stehen, wo die Doppelbrechung der Teilchen keinen Einfluß auf den Strahlengang hat, so folgt, daß der so berechnete β-Wert noch durch 2 dividiert werden muß, um den von (13) oder (14) geforderten β-Wert zu bekommen. Folglich wird $\beta = 45^0$ sein. Führt man diesen Wert in (13) ein, so bekommt man $\alpha = 29^0\,10'$, während der Versuch den Wert $\alpha = 6^0\,18'$ gibt. Also ist der berechnete Wert von α von derselben Größenordnung wie der beobachtete, aber er ist 5mal größer. Die Versuchsergebnisse erlauben uns trotzdem die Proportionalität:

$$\alpha = KN\beta, \tag{15}$$

in Analogie mit der Gleichung (11) anzunehmen.

10. Das Verhältnis zwischen dem Depolarisationswinkel α und der magnetischen Sättigungsdoppelbrechung β einer Suspension. Mit Hilfe eines elektrischen oder magnetischen Feldes kann man veranlassen, daß fast alle größeren Teilchen der Suspension sich nach derselben Richtung orientieren. In diesem Falle kann man die elektrische oder magnetische

Doppelbrechung der Suspension beim senkrechten Einfall des polarisierten Strahlenbündels zu den Kraftlinien des Feldes bestimmen. Die Brechungszahlen der Flüssigkeit und der kristallinen Partikel der Suspension sind womöglich sehr ähnlich. Bei Sättigung wird die elektrische oder magnetische Doppelbrechung die $N\beta$-Werte aller orientierten Teilchen darstellen. Nachdem die elektrische oder magnetische Doppelbrechung der Suspension bestimmt wurde, messen wir vermittels eines Doppelspatprismas und eines Analysators, den Depolarisationswinkel der Suspension ohne Feld. Man erhält den Winkel α. In diesem Falle entspricht der Winkel α dem Bruchteil der Partikeln, die die Sättigungsdoppelbrechung $N\beta$ geben. Es wurden Messungen in der Suspension Spat-Zyklohexanol ausgeführt, wo die magnetische Doppelbrechung in einem Felde bis zu der Intensität $H = 5000$ Gauß erhalten wurde. Die Ergebnisse sind in der Tabelle XI eingetragen.

Tabelle XI. Suspension Spat-Zyklohexanol. $\lambda = 578$ mμ.

α	β_{ms}	$\frac{\alpha}{\beta_{ms}}$
9,2°	12,7°	0,72
14,5°	18,3°	0,79

Daraus geht hervor, daß der Proportionalitätsfaktor zwischen dem Depolarisationswinkel α und der Sättigungsdoppelbrechung β der Teilchen, die an der Depolarisierung teilnehmen, von der Größenordnung 0,7 ist, so wie es die Gleichung (15) erfordert.

Es folgt noch, daß man die Anisotropie der Teilchen einer Suspension, sei es durch die elektrische oder magnetische Sättigungsdoppelbrechung, sei es mit Hilfe des Depolarisationswinkels, beurteilen kann. Der Vorteil der Depolarisationsmessungen besteht darin, daß man kein Feld, welches noch dazu bis zur Sättigungsdoppelbrechung vergrößert werden muß, benötigt, da die Depolarisation nur von der Doppelbrechung und von der Zahl der Teilchen und nicht von ihrer Orientierung im Raume abhängt. Vielmehr kann man aus dem Depolarisationswinkel den Betrag der elektrischen oder magnetischen Doppelbrechung an der Sättigungsgrenze vorausschätzen.

11. Der Depolarisationswinkel einer kristallinen Suspension im longitudinalen magnetischen Felde. Jeder doppelbrechende, in den Weg des Strahlenbündels eingeführte Stoff veranlaßt die Depolarisation des Lichtes. Folglich wird auch ein elektrisches oder magnetisches Feld, daß in einer kristallinen Suspension mit den beiden Nikolhauptebenen einen Winkel von 45° bildet, durch die verursachte Doppelbrechung eine Depolarisation der Lichtstrahlen hervorbringen. Wenn aber die Feldrichtung gleichlaufend mit einer oder senkrecht zu einer der beiden Hauptebenen ist, dann hat die künstliche Doppelbrechung keine Wirkung; und auch nicht dann, wenn die Feldrichtung gleichlaufend mit der Richtung des Strahlenbündels ist. In diesem letzten Falle wird die Felddoppelbrechung der Suspension gleich Null, die Teilchen sind aber orientiert und folglich wirkt die Doppelbrechung eines jeden Teilchens depolarisierend ein. Diese Depolarisierung wird von der Richtung der optischen Achse eines jeden einzelnen Teilchens gegenüber dem hindurchgehenden Strahlenbündel abhängen. So kann man erkennen, wie sich die optische Achse in bezug auf die magnetische Feldrichtung orientiert. Im magnetischen Felde wird ein nicht ferromagnetisches kristallines Teilchen eine Richtung einnehmen, die weder von seiner Form noch vom umgebenden Mittel abhängt, unabhängig davon, wie groß die magnetische Permeabilität der Suspensionsflüssigkeit ist[11]).

In der Tabelle XII ist die Depolarisation zweier Suspensionen, Eisenspat und Kalkspat, erstens ohne Feld (α und D) und zweitens in einem longitudinalen Magnetfeld von 1000 Gauß, dem Strahlenbündel parallel (α_1 und D_1), eingetragen. Als drittes wurde noch ein Beispiel für ein Eisenkolloid hinzugefügt.

Tabelle XII.

Suspension	Depolarisationen ohne Feld		im Felde H = 1000	
	α	$D \cdot 100$	α_1	$D_1 \cdot 100$
Eisenspat—Zyklohex.	15°	13,4	6°	2,2
Kalkspat—Zyklohexan.	17°	17,1	23°	30,5
Bredig-Eisen—Wasser	7,5°	3,4	5,5°	1,8

Aus der Tabelle XII geht hervor, daß im magnetischen Longitudinalfeld die Depolarisation einer Eisenspatsuspension ab- und die einer Kalkspatsuspension zunimmt[12]). Das Eisenkolloid verhält sich wie die Siderose (Eisenspat). Die Erklärung dieses Verhaltens im magnetischen Felde

[11]) W. Schütz, Magnetooptik (Leipzig 1936); Handb. exper. Phys. Bd. 16, S. 269—273.

[12]) Ein kleiner Fehler in diesen Messungen rührt von der Drehung der Depolarisationsebene seitens der sich im longitudinalen magnetischen Felde befindlichen Flüssigkeit her.

ist folgende: Die Eisenspatteilchen stellen sich mit ihren optischen Achsen parallel zu der Strahlenrichtung ein, folglich geht das Licht in Richtung der optischen Achse der Kristalle hindurch, so daß die Doppelbrechung keine Wirkung mehr ausübt und die Depolarisation gegen Null abnimmt, nämlich $\alpha_1 < \alpha$. Die Kalkspatteilchen dagegen richten sich im magnetischen Felde mit der optischen Achse senkrecht zu der Feldrichtung, infolgedessen auch senkrecht auf die Strahlenrichtung, so daß nun die wirkende Doppelbrechung der Teilchen doppelt so groß wird gegenüber dem Falle, wo die Teilchen gleichmäßig nach jeder beliebigen Richtung orientiert sind; folglich wird $\alpha_1 > \alpha$ sein. Die kolloiden Eisenteilchen verhalten sich in derselben Weise wie die Eisenspatteilchen.

12. Die Depolarisation durch feste Stoffe und durch feste Niederschläge auf Glas. Feste Stoffe wurden von Groll (1924) geschmolzen und zwischen zwei Glasplatten erstarren gelassen und auf ihre Depolarisation untersucht. So hat er die in der Tabelle XIII eingetragenen Werte gefunden:

Tabelle XIII.

1 mm Schichtdicke	α	$D \cdot 100$
Paraffin	18°	19
Butter	15°	13
Margarine	22°	28
Schmalz	20°	23
Diphenylamin	25°	36

Gequollene Gelatine und Zelluloid zeigen einen relativ großen Depolarisationswinkel. Tauchte man das Zelluloid vorher in heißes Wasser, so war die Depolarisation stark vermindert; das läßt sich durch das Schmelzen der im Zelluloid suspendierten Kampferkriställchen erklären, die bei dieser Behandlung ihre Anisotropie verlieren.

Ich habe diese Versuche wiederholt und geprüft, inwieweit diese Ergebnisse in Verbindung mit der Doppelbrechung der Teilchen stehen[13]).

Die photographischen Emulsionen — unbelichtete photographische Platten — mit Silberhalogeniden depolarisieren das Licht. Eine solche Emulsion, teilweise durch Natriumhyposulfit gelöst, erlaubt uns Depolarisationswinkel α von Null bis 45° zu erhalten. Die entwickelte und mit Hyposulfit fixierte Platte depolarisiert das Licht nicht mehr. Ein durchsichtiges Papierblatt und fast ganz reine Zellulose depolarisieren das hindurchgehende Licht vollständig ($\alpha = 45°$). Fettsäuren, wie Palmitin- und Stearinsäuren, die in dünnen Schichten auf eine Glasplatte abgesetzt sind und ein geschichtetes Gebilde darstellen, depolarisieren das Licht. In derselben Weise wird das Licht depolarisiert durch eine dünne, auf Glas aufgeschmolzene Paraffinschicht, durch trockene auf Glas niedergeschlagene Vanadinpentoxydgele sowie auch durch trockene, kristalline, auf Glas abgesetzte Niederschläge.

Im Gegenteil hierzu wird das Licht nicht depolarisiert durch eine matte Glasplatte, durch eine einen fluoreszierenden Stoff enthaltende Gelatineschicht auf einer Glasplatte und durch Glasplatten, die man vermittels Kathodenzerstäubung mit dünnen, metallischen Überzügen von Eisen oder Platin versehen hat; in allen diesen Fällen ist die Struktur des Stoffgebildes zu fein, und wahrscheinlich haben auch die Teilchen keine kristalline Struktur, um die Depolarisation zu veranlassen. Ein dünner Vaselineüberzug auf Glas depolarisiert das Licht fast vollständig; erwärmt man den Überzug auf 35—40° C, so nimmt das Depolarisationsvermögen bis auf Null ab. Das Bienenwachs gibt, in Schichten von ungefähr 0,1 mm Dicke, einen Depolarisationswinkel von der Größenordnung $\alpha = 28°$; bei Erwärmung nimmt die Depolarisation ab und wird gleich Null. Auch dünne Lanolinüberzüge depolarisieren das Licht. Die Pflanzenblätter haben ebenfalls eine Depolarisationswirkung. Ein Aspidistra-Blatt (Lilliazeen) zeigt einen Depolarisationswinkel $\alpha = 18°$. Wird ihm das Chlorophyll mit Alkohol entzogen, so gibt das Blatt noch einen Depolarisationswinkel $\alpha = 16—18°$; der Depolarisationswinkel der Chlorophyllösung ist so klein, daß er vernachlässigt werden kann. Die Blattfasern dagegen sind doppelbrechend, denn man bekommt ein helles Bild, wenn man das Blatt so dreht, daß die Fasern einen Winkel von 45° mit den Nikols einschließen. Wenn man Brennesselblätter (Urtica) in Azeton auflöst, um das Chlorophyll zu extrahieren und daraus eine kolloide Lösung mit Wasser herstellt, so kann man feststellen, daß das Chlorophyll auch im Wasser keine Depolarisation veranlaßt; folglich ist die Depolarisation der Blätter auf die Zellulose und nicht auf das Chlorophyll zurückzuführen, da letzteres, auch wenn es als kolloide Lösung vorliegt, keine Depolarisation gibt.

Die Blütenblätter der Narzisse zeigen einen großen Depolarisationswinkel, $\alpha = 28°$; die der Akazie und des Mohns rufen ebenfalls eine starke

[13]) St. Procopiu, Dépolarisation de la lumière par les solutions colloidales, les précipités cristallins et les dépôts solides sur verre, C. R. Acad. Sci. Paris **201**, 55 (1935).

Depolarisation hervor $\alpha = 16^0$ und $\alpha = 12^0$. Der Depolarisationswinkel der bis zum Verkohlen erwärmten Blütenblätter nimmt bis auf $\alpha = 3^0$ und weniger ab.

Um alle diese Depolarisationen erklären zu können, muß man annehmen, daß die in Betracht kommenden Stoffe aus doppelbrechenden Teilchen gebildet werden, die keine feine Struktur haben, d. h. die Teilchenabmessungen überschreiten die Größe der Lichtwellenlänge; sie liegen in der Größenordnung von 0,5—1 μ. Man weiß schon[14]), daß das Lanolin aus kleinen, doppelbrechenden Partikeln, Stäbchen von annähernd 3—7 μ Länge und 1 μ Durchmesser, gebildet ist. Paraffin, Stearin, Zetylalkohol, Butter und Wachs kristallisieren in länglichen, optisch negativen Nädelchen[15]). Was das Bienenwachs anbelangt, so ist es der einzige Stoff, aus dem man doppelbrechenden Rauch im elektrischen Felde herstellen konnte[16]), genau wie bei den Rauchwölkchen des Ammoniumchlorides. Man kann annehmen, daß diese Rauche von anisotropen Partikeln gebildet werden. Man nimmt an, daß auch im Gelatineüberzug der photographischen Emulsionen anisotrope Silberkörner enthalten sind, was auch aus dem photoelektrischen Effekt F. Weigert's hervorgeht. Die weichen festen Kristalle der Fette, der Paraffine und der Wachse können (nach Vorländer[17]) mit den kristallinen Flüssigkeiten verglichen werden; darum habe ich versucht, auch die Depolarisationswirkung der flüssigen Kristalle zu erforschen. Die Ergebnisse werden weiter unten angegeben werden.

Die von Bienenwachs und Indigo herrührenden Rauchwölkchen, welche aus kristallinen und in der Luft suspendierten Partikeln gebildet sind, depolarisieren das Licht ebenfalls. Die Indigorauchwölkchen werden erhalten, indem man während der Erwärmung des Indigo einen Luftstrom auf seine Oberfläche bläst; diese Rauchwölkchen sind aus Indigokristallen gebildet. In einem Versuche habe ich den Depolarisationswinkel $\alpha = 15^0$ erhalten, d. h. eine Depolarisation $D = 13$ Proz. Bei diesen Rauchwölkchen konnte man auch eine magnetische Doppelbrechung feststellen.

13. Die Abhängigkeit der Depolarisation von dem Halbmesser der suspendierten Teilchen. Die ersten Messungen in dieser Richtung wurden von Groll ausgeführt. Seine Ergebnisse sind in der Tabelle XIV wiedergegeben (die ersten zwei Spalten).

Tabelle XIV. Suspension: Kalkspat-Glyzerin (0,014 g in 50 ccm). Trog 1,5 cm lang.

r in μ	α	N
135	14°	400
130	15°	455
40	32°	14,300
31	35°	33,333

In diesen Messungen wird die Konzentration C konstant erhalten, und nur der Teilchenhalbmesser r wird verändert. In der ersten Spalte ist der Halbmesser der Teilchen in μ ausgedrückt und in der zweiten der Depolarisationswinkel α eingetragen. Unter diesen Bedingungen (bei konstanter Konzentration) stellt man fest, daß der Depolarisationswinkel mit Abnehmen des Teilchenhalbmessers zunimmt.

Deuten wir nun diese Ergebnisse in bezug auf die Teilchenzahl. Ist δ die Dichte eines einzelnen Teilchens und N ihre Gesamtzahl, dann ist die Masse M oder die Konzentration der Teilchen gegeben durch die Gleichung: $M = {}^4/_3 \pi r^3 N \delta$ oder kürzer ausgedrückt:

$$N r^3 = \text{konst.} \qquad (17)$$

Die Gleichung (17) enthält gleichzeitig die Bedingungen, unter welchen die Messungen Groll's ausgeführt wurden; nämlich bei konstanter Konzentration. Setzt man für die angegebene Konzentration und für den Teilchenhalbmesser von 135 μ die Gesamtzahl der Teilchen $N = 400$, so kann man mit Hilfe der Gleichung (17) die Zahlen der Teilchen, bei derselben Konzentration, aber bei verschiedenen Teilchenabmessungen, berechnen. Die in dieser Weise von mir berechneten Werte sind in der dritten Spalte der Tabelle XIV eingetragen. Die Ergebnisse von Groll führen demnach zu der Folgerung, daß bei konstanter Konzentration der Depolarisationswinkel α mit der Teilchenzahl zunimmt. Folglich besagen uns diese Ergebnisse noch nicht, ob und in welcher Weise α und r voneinander abhängig sind. Andererseits ist es aber sehr wichtig zu wissen, ob der Depolarisationswinkel bei konstanter Teilchenkonzentration von r, r^2 oder r^3 abhängt, um zu erkennen, ob die Depolarisationserscheinung der Reflexion, der Brechung oder der Beugung der Teilchen zuzuschreiben (Procopiu, 1931)[18]).

[14]) H. Rohmann, Studien über die Doppelbrechung des Lanolins, Physik. Z. **23**, 39—43 (1922).

[15]) H. Ambronn und A. Frey, Das Polarisationsmikroskop (Leipzig 1926), 173—174.

[16]) St. Procopiu, Ann. Physique (10) **1**, 263 (1924).

[17]) D. Vorländer, Z. Kristallogr. **79**, 88 (1931).

[18]) St. Procopiu, La dépolarisation de la lumière par les liquides tenant en suspension des particules cristallines, en relation avec la biréfringence de ces particules, Ann. Sci. Univ. Jassy **17**, 111—117 (1931).

Diesbezügliche Versuche wurden im hiesigen Laboratorium von V. Petrescu[19]), 1931, mit Kalkspat-Wasser- und Kalkspat-Glyzerin-Suspensionen, wo die Teilchenabmessungen zwischen 30 bis 150 μ (1 $\mu = 10^{-4}$ cm) variiert wurden, und von N. Calinicenco[20]), 1934, in Kalzit-Wasser- und Borsäure-Petroleum-Suspensionen, wo die Teilchenabmessungen die Größe von 1 bis 22 μ hatten, ausgeführt. Es wurde gleichfalls die Zahl der Teilchen bestimmt, und die experimentell erhaltenen Werte wurden auf die gleiche Teilchenzahl bezogen, d. h. die α-Werte wurden für N = konstant bestimmt, im Gegensatz zu Groll's Messungen, wo die α-Werte für Nr^3 = konstant bestimmt wurden.

Um Suspensionen mit Teilchen von der gleichen Größe zu erhalten, wendet man die Zentrifugalmethode an. Die Aufzählung der Teilchen wurde am Mikroskop mit einer Zeiss'schen Hämatometerlamelle ausgeführt, man bestimmte den Mittelwert der Teilchenhalbmesser, indem man mit Hilfe der „Camera lucida" eine gewisse Zahl der Teilchen zeichnete und so dann ihre, im allgemeinen unregelmäßige Oberfläche maß. Man berechnete dann die Gesamtzahl der Teilchen in einem, z. B. 5,7 cm langen Rohre und mit 14,5 ccm Inhalt. Der gemessene Depolarisationswinkel α wurde immer auf die gleiche Teilchenzahl reduziert — unter der Annahme, daß α proportional der Zahl N [Gleichung (12)] ist. Für verschiedene Suspensionen enthielt die Meßzelle annähernd 100 Teilchen, so daß der in dieser Weise berechnete Fehler des Halbmessers einen Betrag von etwa 21 Proz. hatte[21]).

Tabelle XV.

Kalkspat—Wasser		Kalkspat—Glyzerin	
r in μ	α	r in μ	α
31	42′	42	1° 32′
38	57′	56	2° 16′
41	1° 10′	65	3° 4′
42	1° 20′	71	3° 20′
56	1° 44′	86	5° 20′
61	2° 4′	94	5° 48′
71	3° 26′	108	9° 20′
76	4° 0′	130	16° 40′
94	5° 50′	148	17° 48′
108	8° 50′		
130	14°		

[19]) V. Petrescu, Recherches expérimentales sur la dépolarisation de la lumière qui traverse des solutions colloidales, Ann. Sci. Univ. Jassy **17**, 15–69 (1931).

[20]) N. Calinicenco, La dépolarisation de la lumière, en relation avec le rayon des particules, Ann. Sci. Univ. Jassy **20**, 352—369 (1934).

[21]) G. Wiegner, Ultramikroskopie (in Kolloidwissenschaftliches Taschenbuch, Leipzig 1935), Tabelle VIII, S. 118.

In der Tabelle XV sind die Werte von Petrescu, bezogen auf $N = 4000$, eingetragen (Länge des Rohres 3,6 cm; Durchmesser 1,8 cm; $N = 4000$).

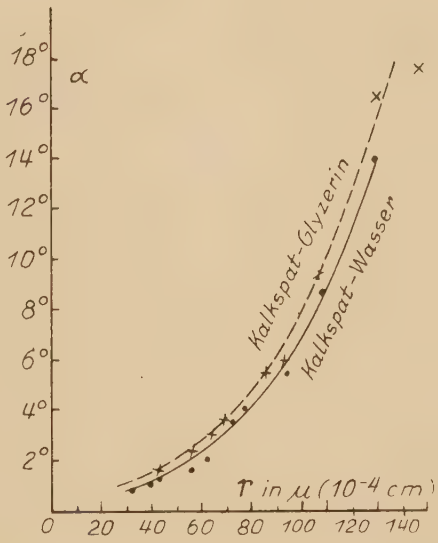


Fig. 4

Diese Messungen sind auch in der Fig. 4 wiedergegeben. Daraus geht es hervor, daß für eine konstante Teilchenzahl, also bei veränderlicher Konzentration, der Winkel α mit dem Halbmesser r der Teilchen zunimmt. Man kann so qualitativ annehmen, daß zwischen α und r die Gleichung

$$\alpha = Kr^2 \qquad (18)$$

besteht, welche den experimentellen Ergebnissen Genüge leistete; die Differenzen zwischen den nach Gleichung (18) berechneten und den beobachteten Werten weisen Beträge bis zu 25 Proz. auf.

Die Messungen von Calinicenco an kleineren Teilchenabmessungen und in den Suspensionen Borsäure-Petroleum und Kalkspat-Wasser ausgeführt, sind in der Tabelle XVI eingetragen. Die α-Werte sind auf 10^6 Teilchen bezogen bei einem 5,8 cm langen und 1,8 cm dicken Rohr; einige dieser Bestimmungen wurden mit einem 5,2 cm langen Rohre erhalten; diese wenigen Werte sind mit einem Fehler von 10 Proz. behaftet. Diese Messungen sind auch in der Fig. 5 wiedergegeben.

Daraus wird gefolgert, daß man für Halbmesserwerte von 1—23 μ eine direkte Proportionalität zwischen r und α annehmen kann, und zwar:

$$\alpha = Kr. \qquad (19)$$

Tabelle XVI.

Suspension Borsäure in Petroleum		Suspension Kalkspat in Wasser	
r	α	r	α
1,6 μ	13′	1,3 μ	2,3′
2,0 μ	21′	2,1 μ	3,5′
2,3 μ	27′	3,6 μ	22′
3,0 μ	59′	5,2 μ	29′
3,7 μ	1° 23′	5,5 μ	28,3′
3,9 μ	1° 46′	6,1 μ	35,4′
4,0 μ	1° 46′	6,5 μ	40,8′
5,4 μ	3° 13′	7,3 μ	41,3′
7,0 μ	4° 14′	9,7 μ	51′
10,7 μ	6° 8′	10,6 μ	55,7′
		11,4 μ	1° 16′
		12,2 μ	1° 29′
		16,1 μ	1° 54′
		17,2 μ	2° 3′
		21,1 μ	2° 20′
		22,6 μ	2° 41′

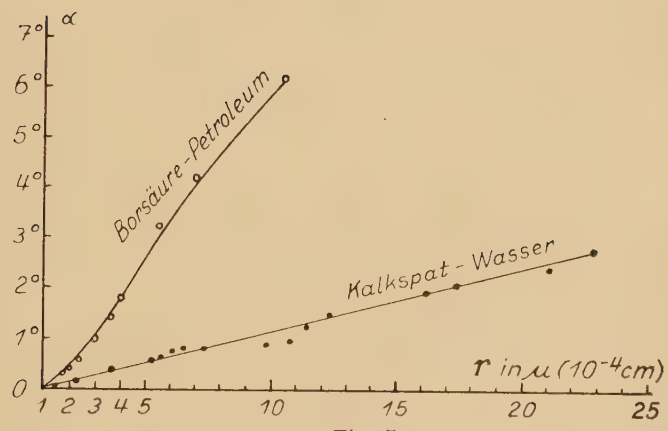


Fig. 5

Die Differenzen zwischen den nach (19) berechneten und den beobachteten α-Werten betragen annähernd 10 Proz. für die Suspensionen Kalkspat-Wasser. Diese Differenzen können für dieselben Suspensionen 100 Proz. überschreiten, wenn man diese α-Werte nach Gleichung (18), $\alpha = Kr^2$, berechnet. Was die Suspension Borsäure-Petroleum betrifft, so befriedigt hier die Gleichung (18) mehr die experimentellen Ergebnisse als die Gleichung (19). Aus diesen Ergebnissen geht hervor, daß für kleine Abmessungen der Teilchen wahrscheinlich die Gleichung $\alpha = Kr$ den Gang der Erscheinung wiedergibt, und für größere Teilchen die Gleichung $\alpha = Kr^2$ besser die Abhängigkeit des Depolarisationswinkels α vom Teilchenhalbmesser r darstellt.

Wenden wir nun diese Ergebnisse auf Groll's Messungen der Depolarisation bei konstanter Konzentration an. Wie schon erwähnt ist der Depolarisationswinkel α der Teilchenzahl N proportional. Wenn man noch den Teilchenhalbmesser r berücksichtigt, so kann man die folgenden drei Gleichungen als Arbeitshypothesen annehmen:

$$\alpha = KNr;\ \alpha = KNr^2 \text{ und } \alpha = KNr^3. \quad (20)$$

Die dritte Hypothese würde bedeuten, daß der Depolarisationswinkel α von r^3, nämlich vom Rauminhalt des Teilchens, abhängt, die Erscheinung würde von der Diffusion der Lichtwellen durch die suspendierten Teilchen herrühren. In diesem Sinne sind die Ergebnisse von Groll durch die Gleichung (17) bedingt, welche mit Gleichung (20_3) kombiniert α = konstant ergeben müßte. Die in der Tabelle XIV angegebenen Versuchsergebnisse zeigen die Unzulässigkeit dieser Hypothese. Die zweite Hypothese, $\alpha = K \cdot Nr^2$, bedeutet, daß α von der Teilchenoberfläche abhängt; danach würde die Erscheinung von einer Reflexion herrühren. Diese Hypothese, mit Gleichung (17) kombiniert, gibt für Groll's Versuch die Gleichung

$$\alpha r = \text{Konstante}. \quad (21)$$

Die erste Hypothese, $\alpha = KNr$, bedeutet, daß α proportional dem Teilchenhalbmesser ist, folglich, daß in die Erscheinung auch die Brechung des Lichtes eingeht. Aus dieser Hypothese erhält man bei konstanter Konzentration und in Verbindung mit (17)

$$\alpha r^2 = \text{Konstante}. \quad (22)$$

Die vier Versuchsergebnisse der Tabelle XIV ergeben bei konstanter Konzentration für αr und αr^2 die in der Tabelle XVII wiedergegebenen Beträge:

Tabelle XVII.

r	α	αr	αr^2
135 μ	14°	1890	254,800
130 μ	15°	1950	252,000
42 μ	32°	1344	56,448
31 μ	35°	1085	33,635

Man kann also annehmen, daß die 4 Versuchswerte von Groll eher die Gleichung αr = konstant bei konstanter Konzentration bestätigen. Folglich muß man annehmen, daß für N = konstant die Gleichung $\alpha = KNr^2$ und bei konstanter Konzentration die Gleichung αr = konstant Geltung hat. Neue Messungen sind notwendig, um die Sache zu entscheiden, denn im Bereiche der kleinen α-Werte hat auch die Gleichung αr^2 = konstant Gültigkeit.

14. Die Depolarisation als Funktion aus dem Produkt der Konzentration C und der Länge l des Suspensionsgefäßes

($c \cdot l$). Neulich haben A. Boutaric[22]) und J. Breton folgende Suspensionen bei starker Konzentration untersucht: Bentonit-Wasser, Stärke-Wasser und Alkohol, Albumin-Alkohol und Wasser, Gelatine-Alkohol und Wasser, Gummiarabikum-Alkohol, Zellulose-Wasser, Bernstein-Alkohol und Wasser, Natriumchlorid-Glyzerin. Sie haben drei Rohre von verschiedenen Längen, 1,02 cm, 2,38 cm und 5 cm, benützt und auch bei verschiedenen Konzentrationen (bei Bentonit z. B. von 0,055 bis 1,09 g in 100 ccm Lösung) gearbeitet. Sie haben den Depolarisationsfaktor ϱ ($\varrho = \mathrm{tg}^2\,\alpha$) bestimmt. Die Verfasser haben festgestellt, daß der Depolarisationsfaktor ϱ nur vom Produkt $c \cdot l$ abhängt, d. h., man erhält dieselben ϱ-Werte für dieselbe Größe des Produktes $c \cdot l$, gleichgültig welchen Wert c oder l annimmt. In Tabelle XVIII sind die in der Suspension Bentonit-Wasser erhaltenen Ergebnisse eingetragen.

Tabelle XVIII.

C in g pro 1 ccm Wasser	$100\,\varrho$		
	$l = 1{,}02$ cm	$l = 2{,}38$ cm	$l = 5$ cm
0,055	—	0,1	0,5
0,109	—	0,9	4
0,218	0,3	4,1	20
0,272	0,6	7,7	28
0,327	0,9	12	38
0,545	3,4	24	64
0,654	7,5	35,5	69,5
0,817	12,5	49	76
1,09	20	62	—

Das Ergebnis von Boutaric und Breton, daß der Depolarisationsfaktor ϱ vom Produkte $c \cdot l$ abhängt, ist dem von mir gefundenen Ergebnis, daß der Depolarisationswinkel α proportional der Zahl der in der Suspension enthaltenen und von den Lichtstrahlen getroffenen Teilchen [Gleichung (16)] ist, mit der Bedingung, daß der Winkel α nicht den Betrag von ungefähr 26° überschreitet (Näheres darüber § 21) gleichbedeutend. Das Produkt $c \cdot l$ stellt nämlich die Zahl der von den Lichtstrahlen getroffenen Teilchen dar, denn c ist proportional der Teilchenzahl in der Volumeinheit, und $c \cdot l$ ist proportional der Zahl der im Volumen von 1 qcm Querschnitt und l cm Länge befindlichen Teilchen. Indem $\alpha = KN\beta$ [Gleichung (16)] und N proportional dem Produkte $c \cdot l$ ist, ist auch die Gleichung gültig:

$$\alpha = K \cdot c \cdot l \cdot \beta. \qquad (23)$$

[22]) A. Boutaric und M^lle J. Breton, Dépolarisation de la lumière par les suspensions grossières, J. Physique (7) **10**, 176—180 (1939).

Aus den Versuchsergebnissen von Boutaric und Breton und mit Hilfe der Gleichung $\varrho = \mathrm{tg}^2\,\alpha$ habe ich die α-Werte für verschiedene Beträge $c \cdot l$ berechnet, um die Richtigkeit der Gleichung (23) zu prüfen. Die Ergebnisse dieser Berechnungen sind in der Tabelle XIX eingetragen. Diese berechneten Werte sind auch in der Fig. 6 dargestellt, wo die Ordinaten die ϱ-Werte (nach Boutaric) oder die α-Werte [nach Gleichung (23)] wiedergeben.

Tabelle XIX. Bentonit-Wasser.

c	l/cm	$c \cdot l$	α
0,218	1,02	0,22	3° 8′
0,272	1,02	0,275	4° 26′
0,327	1,02	0,33	5° 25′
0,218	2,38	0,52	11° 27′
0,545	1,02	0,555	10° 27′
0,272	2,38	0,644	15° 1′
0,327	2,38	0,78	18° 21′
0,218	5,0	1,09	24° 6′
0,545	2,38	1,30	26° 6′
0,272	5	1,36	27° 53′
0,327	5	1,64	31° 39′
0,545	5	2,72	38° 40′

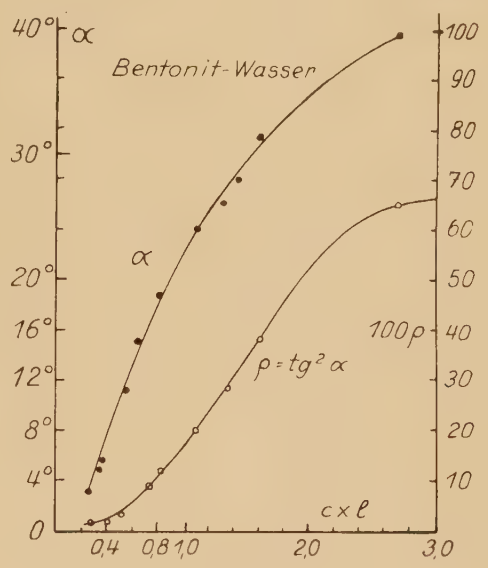


Fig. 6

Man sieht leicht, daß für Depolarisationswinkel bis 26° Proportionalität zwischen α und $c \cdot l$ besteht. Folglich, anstatt mit Boutaric und Breton zu sagen, daß ϱ eine Funktion von $c \cdot l$ ist, ohne aber diese Funktion zu kennen, ist es wichtiger zu behaupten, daß der Depolarisationswinkel α proportional dem Produkte $c \cdot l$ ist, laut Gleichung (23).

In derselben Arbeit sehen Boutaric und Breton die Depolarisation durch Suspensionen von Albumin, Zellulose und Stärke als Beweismittel für ihre Behauptung, daß die Depolarisation nicht von der Doppelbrechung der Teilchen herrührt, an. Nun weiß man aber schon, daß die Stärke und die Zellulose aus doppelbrechenden Teilchen gebildet sind. Die Zellulose besitzt eine 6mal größere Doppelbrechung als Quarz[23]).

Es gibt aber doch eine Suspension, deren Teilchen nicht doppelbrechend sind, und zwar die Suspension Kochsalz-Glyzerin. Die schwache Depolarisation, die ich noch im Jahre 1921 in Suspensionen solcher Art bemerkt habe, habe ich den Reflexionen an den Teilchen oder einer Diffusion der Lichtstrahlen zugeschrieben. Die von Boutaric und Breton im Jahre 1939 erhaltenen Werte sind gleichfalls klein im Vergleich mit der Depolarisation durch doppelbrechende Teilchen, wie man leicht auch aus der Tab. XX ersehen kann.

Tabelle XX.

Suspension	c	l	$c \cdot l$	$100\,\varrho$	α
Natriumchlorid—Glyzerin	6,25	1,02	6,37	0,2	2° 34′
Stärke—Alkohol verdünnt	1,6	1,02	1,63	73,0	40° 31′
Zellulose—Wasser	0,1	3,40	0,34	41,0	32° 38′
Albumin—Alkohol verdünnt	4,0	1,02	4,08	68,0	39° 30′
Bentonit—Wasser	0,817	5	4,08	76,0	41° 5′
Gummiarabikum—Alkohol	1,6	2,38	3,8	49,0	35°

Aus dieser Tabelle geht deutlich hervor, daß zwischen der Suspension Natriumchlorid-Glyzerin und den anderen ein großer Unterschied in bezug auf die Depolarisation besteht. Beim Natriumchlorid findet man für den Betrag von $c \cdot l = 6{,}37$ $\varrho = 0{,}2$ Proz. und $\alpha = 2^0\,34'$, während bei Stärke, z. B. für den kleinen Wert $c \cdot l = 1{,}63$ eine fast vollständige Depolarisation, $\varrho = 73$ Proz. und $\alpha = 40^0\,31'$ beobachtet wird. Somit beweisen gerade die Versuchsergebnisse von Boutaric und Breton, daß die Depolarisation von der Doppelbrechung der Teilchen abhängt.

Boutaric und Breton haben noch Depolarisationsmessungen in bezug auf die Undurchsichtigkeit oder optische Dichte der Suspensionen ausgeführt; sie haben die Längsdepolarisation mit der Depolarisation des seitlich zerstreuten Lichtes in Suspensionen von Tonerde, Stärke, Albumin, Gelatine, Gummiarabikum und Bernstein verglichen.

III. Das Depolarisationsvermögen der Kolloide.

15. Die Depolarisation durch Eisen- und Vanadin-Pentoxyd-Kolloide. Die im Jahre 1921 ausgeführten Versuche haben mir gezeigt, daß das Eisenhydroxydkolloid, präpariert nach Bredig's Methode, eine Depolarisationsfähigkeit hatte, wenn es von rötlichen Flocken gebildet war; eine Stunde nach der Herstellung habe ich den Winkel $\alpha = 11^0$ bekommen, und nach drei Tagen erreichte der Depolarisationswinkel der Eisensuspension den Betrag $\alpha = 30^0$. Die Platin- und Silberkolloide, gleichfalls nach Bredig's Verfahren vorbereitet, zeigten keine merkliche Depolarisation. Groll hat im Jahre 1924 Versuche mit Vanadinpentoxydkolloiden (V_2O_5) ausgeführt und eine Veränderlichkeit der Depolarisation mit dem Alter der Suspensionen gefunden; diese Variationen sind um so größer, je verdünnter die Suspensionen sind. In der Tabelle XXI sind die von Groll für die V_2O_5-Teilchen gefundenen Ergebnisse wiedergegeben.

Tabelle XXI. V_2O_5-Kolloide.

Konzentration	α	
	frische Suspensionen	nach 7 Tagen
1,6 ‰	12°	12,3°
0,8 ‰	6°	6,65°
0,4 ‰	3°	4,3°
0,08 ‰	0,8°	3,6°

16. Die Depolarisation durch Sole und Gele. Im hiesigen Laboratorium hat Herr V. Petrescu[24]) auf einen Vorschlag von mir die Depolarisation durch Sole und Gele verschiedener Kolloide einer ausführlichen Prüfung unterzogen. Das Ergebnis dieser Versuche ist, daß die kolloiden Sole von Manganperoxyd, Aluminiumhydroxyd, SiO_2, Kupferferrozyanid, Kadmiumsulfid, Silberjodid, Ferrihydroxyd, den Bredig'schen Solen des Eisens, Silbers und Kupfers keine de-

[23]) P. Scherrer in R. Zsigmondy, Traité de Chimie colloidale, Trad. franç. (Paris 1926), 512 u. 140. H. Ambronn und A. Frey, Das Polarisationsmikroskop (Leipzig 1926), 169.

[24]) V. Petrescu, Ann. Sci. Univ. Jassy **17**, 15—69 (1931); **18**, 318—336 (1933).

polarisierende Wirkung haben. Auch die gealterten Sole von V_2O_5 haben keine Depolarisationswirkung. Beim Umschütteln veranlassen sie aber einen Lichtschein, der von der Doppelbrechung der in Bewegung gesetzten Vanadinlösung hervorgerufen wird. Jedoch haben Boutaric und Bernard (1937) festgestellt, daß gealterte Sole von V_2O_5 eine starke Depolarisierung geben.

Folglich gilt im allgemeinen: die Kolloide depolarisieren im Solzustande das Licht nicht, auch dann nicht, wenn sie anisotrope Teilchen enthalten.

Es wurden aus denselben Solen unter dem Einfluß von Elektrolyten, Verdunstung, Wärme und der Zeit Gele erhalten. Man hat gefunden, daß die von den Kolloiden mit anisotropen Teilchen herrührenden Gele das Licht depolarisieren. Somit ergibt sich, daß die V_2O_5-, Al_2O_3-, Fe_2O_3- und SiO_2-Hydrogele das Licht depolarisieren. Das V_2O_5-Hydrogel hat eine starke depolarisierende Wirkung, unabhängig von seiner Herstellungsweise, sogar wenn es aus einem frischen Sole herrührt; aber die Depolarisationswirkung der aus gealterten Solen hergestellten V_2O_5-Gele ist viel stärker. Die Depolarisationswirkung eines V_2O_5-Geles hängt vom Alter des Soles, von dem es stammt, ab, wie man aus der Tabelle XXII erkennen kann.

Tabelle XXII.

Das Alter der Ursprungssole:

	1 Std.	1 Tag	2	4	6	11	19 Tage
α	45′	2° 15′	3° 30′	4°	4° 30′	5° 15′	5° 40′

Der Winkel α strebt einem Grenzwerte zu.

Das beste Verfahren, um depolarisierende Gele zu erhalten ist dies, daß man das Sol durch langsame Verdunstung in den Gelzustand übergehen läßt. Die nach vollständiger Abscheidung des Wassers erhaltene Kruste stellt ein feines Pulver dar, das mit Wasser dann ein Gel bildet. Unter diesen Bedingungen wird die Bildung kristalliner Bestandteile unterstützt, wodurch auch das Fe_2O_3-Kolloid ein Depolarisationsvermögen bekommt. Hier sind einige Werte für auf diese Weise erhaltene Gele: V_2O_5-Gel, $\alpha = 25^0$; Fe_2O_3-Gel, $\alpha = 4^0$; Al_2O_5-Gel, $\alpha = 3^0$; SiO_2-Gel, $\alpha = 3^0$. Fe_2O_3-Gel, welches auf andere Weise als durch langsames Verdunsten des Sols erhalten wird, depolarisiert das Licht nicht mehr. Die Flöckchen dagegen, die mit der Zeit entstehen, depolarisieren die Lichtstrahlen.

Auch die Gele oder Suspensionen der organischen Kolloide, wie Kasein, Legumin, Fluoreszin, Rhodamin B und Benzopurpurin haben depolarisierende Wirkung. Diese sind eben diejenigen Kolloide, die als magnetisch doppelbrechend bekannt sind[25]). In der Tabelle XXIII sind die von Petrescu erhaltenen Werte für die aus Benzopurpurin- oder Vanadinpentoxydkruste nach Pulverisierung hergestellten Suspensionen in Petroleum oder Wasser eingetragen.

Tabelle XXIII.

Suspension	α in Petroleum	α in Wasser
Vanadinpentoxyd . .	4° 30′	15° 30′
Benzopurpurin . . .	5° 30′	17°

Der große Unterschied zwischen den Suspensionen in Petroleum und denen in Wasser rührt nicht vom Suspensionsmittel her, sondern ist auf die Tatsache zurückzuführen, daß die beiden Kolloide in Gegenwart des Wassers eine Quellung erfahren, die die optischen Konstanten der Teilchen ändern.

Weiter unten wird auch die Depolarisation durch die Suspensionen der Zellulose- und Stärke-Kolloide angegeben.

17. Die untere Grenze der Teilchengröße, bei der die Depolarisation noch stattfinden kann. Die Depolarisation ist praktisch Null für Flüssigkeiten und für Lösungen, sogar wenn diese stark anisotrope Molekeln haben. Diesbezüglich habe ich angenommen, daß die kristallinen Teilchen das Licht nicht depolarisieren, solange sie kleinere Abmessungen als die Lichtwellenlänge haben, und daß für die anisotropen Molekeln der Flüssigkeiten die Depolarisation erst im Bereiche der Röntgenstrahlen stattfinden könnte[26]). Bei Salmiaknebeln, die im elektrischen Felde Dichroismus und Doppelbrechung aufweisen, und bei welchen man das Anwachsen der Teilchen mit der Zeit verfolgen kann, habe ich festgestellt, daß der Dichroismus gleich am Anfang der Teilchenbildung erscheint, während die Doppelbrechung erst dann stattzufinden beginnt, wenn die Teilchen einen Halbmesser von 0,4 bis 0,8 μ haben. Diese Teilchengröße habe ich aus Messungen der Fallgeschwindigkeit der Teilchen nach dem Stokes'schen Gesetz

$$\left[v = \frac{2}{9} \frac{a^2 (\Delta - \delta)}{\mu} g\right]$$

abgeschätzt[27]).

[25]) A. Chevallier, J. Physique (6) **9**, 119 (5) (1928).

[26]) St. Procopiu, Ann. Physique (10) **1**, 272 (1924).

[27]) St. Procopiu, C. R. Acad. Sci. Paris **171**, 1056 (1920); **170**, 1446 (1920); Ann. Physique **1**, 266 (1924).

Marshall[28]) stellte in seinen Untersuchungen über die Orientierung der Kaolin- und V_2O_5-Teilchen im elektrischen Felde auch fest, daß die Depolarisation erst dann merklich wird, wenn die Teilchenabmessungen die Größenordnung der Lichtwellenlänge erreichen. Nach Petrescu[29]) zeigt das V_2O_5-Gel, dessen Teilchen Abmessungen von 0,5 bis 1 μ haben, noch eine schwache Depolarisation auf. Folglich kann ein Durchmesser von 0,5 μ als die untere Grenze der anisotropen Teilchen, die in suspendiertem Zustande noch eine Depolarisation hervorrufen, betrachtet werden. Kolloide Sole, deren Teilchenabmessungen unter dieser Grenze liegen, weisen keine Depolarisation auf. Beim Übergang in den Gelzustand können sie aber imstande sein, die Lichtstrahlen zu depolarisieren.

Ein Kalziumkarbonat-Niederschlag, der zu Beginn seiner Bildung isoliert auf einer Glasplatte abgesetzt und getrocknet wird und dessen Suspension eine depolarisierende Wirkung hat, zeigt im Mikroskop Teilchenabmessungen von 0,8 μ; der Bodensatz zeigt noch eine sehr schwache Depolarisation, wenn die Teilchenabmessungen an der Sichtbarkeitsgrenze des Mikroskops, d. h. 0,4 μ, liegen[30]).

Folglich kann die Depolarisation als ein Kennzeichen betrachtet werden, um Kolloide im Solzustande und mit Teilchenabmessungen kleiner als 0,4 μ von Kolloiden im Gelzustande, mit viel größeren Partikeln, zu unterscheiden.

18. Die Depolarisation der durch Kolloide seitlich zerstreuten Lichtstrahlen. Die durch eine kolloide Suspension seitlich zerstreuten Lichtstrahlen werden auf Grund des Tyndall-Effektes gleichfalls eine Längsdepolarisation erfahren, die sich zu der Wirkung der ursprünglichen Streuungserscheinung addieren wird. Um die Richtigkeit dieser Voraussetzung zu bestätigen, habe ich den folgenden Versuch ausgeführt (Fig. 7). Ein T-förmiges Rohr, mit einer seitlichen Abzweigung versehen, die gleich dem Hauptrohre *C* ist, wurde in die gewöhnliche Depolarisationsmeßvorrichtung: Cornu'sches Prisma *B*, Analysator *A*, Fernrohr *L*, hineingebracht. Die ganze Meßanordnung wurde auf zwei Hauptrichtungen einjustiert, und zwar, erstens in der Richtung des Hauptstrahlenbündels SL_1PC, wo man die Längsdepolarisation (= longitudinale Depolarisation) bestimmen kann, und zweitens in

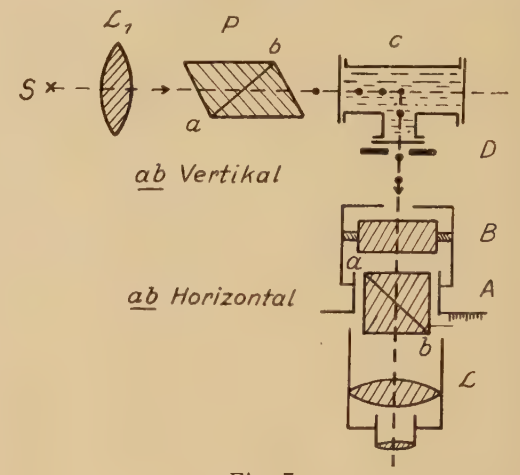


Fig. 7

der auf das Primärstrahlenbündel senkrechten Richtung *CDBAL*, wo man die Depolarisation des zerstreuten Lichtes messen kann. Die kleine Diagonale des Polarisators *P* ist lotrecht gerichtet, d. h. der Fresnel'sche elektrische Vektor schwingt in der senkrechten Ebene. Die kleine Diagonale des Analysators *A* liegt waagerecht; somit hat man eine vollständige Dunkelheit, solange sich im seitlich durch *C* zerstreuten Strahlenbündel keine depolarisierten Lichtstrahlen befinden. Die Bestimmung der depolarisierten Lichtmenge wird dann in bekannter Weise ausgeführt (§ 3).

Es wurde ein sich entwickelnder $CaCO_3$-Niederschlag verwendet, der bei Mischung einer $^1/_{50}$ normalen Na_2CO_3-Lösung mit einer $n/50$ $Ca(NO_3)_2$-Lösung erhalten wurde. Das Ergebnis dieser Messungen ist in Tabelle XXIV eingetragen.

Tabelle XXIV. $CaCO_3$-Niederschlag.

Entwickelungszeit d. Niederschlages	seitl. Depolarisation (Tyndall-Effekt)		long. Depolarisation (Procopiu)	
	a	$D \cdot 100$	a	$D \cdot 100$
0 Min.	34°	62	0°	0
6 Min.	40°	83	27°	42 %
7 Min.	—	—	3° 30′	0,7
10 Min.	36°	69	1°	0,06

Aus dieser Tabelle geht deutlich hervor, daß am Anfang der Entwickelung des $CaCO_3$-Niederschlages die seitlich zerstreuten Lichtstrahlen eine beträchtliche, 62proz. Depolarisation aufweisen, während die Depolarisation des durchgehenden Strahlenbündels gleich Null ist. Nach 6 Minuten sind die Teilchen stark angewachsen, so daß die Depolarisation der durchgehenden Lichtstrahlen bis auf 42 Proz. zugenommen hat; nach dieser

[28]) C. E. Marshall, The orientation of anisotropic particles in an electric field, Trans. Faraday Soc. **26**, 178 (1930).

[29]) V. Petrescu, loc. cit.

[30]) St. Procopiu, C. R. Acad. Sci. Paris **201**, 57 (1935).

Zeit sinken die zu groß gewordenen Teilchen zu Boden, und die Depolarisation strebt wieder gegen Null. Wenn man aber das Rohr umschüttelt, dann nimmt die Längsdepolarisation von neuem bis auf 42 Proz. zu. Im Zeitpunkte, wo die longitudinale Depolarisation durch ein Maximum geht, nimmt auch die Depolarisation der seitlich zerstreuten Lichtstrahlen gleichfalls seinen Maximumwert von 83 Proz. an. Ich nehme an, daß diese Zunahme der Depolarisation von 62 bis auf 83 Proz. dem Passieren des seitlich zerstreuten Lichtes durch die doppelbrechenden Teilchen zu verdanken ist, die zur ursprünglichen noch ihre eigene Depolarisation hinzufügen. Diesen Anteil der Depolarisation kann man leicht berechnen. Nämlich, die Suspension mit feinen Partikeln hat einen Depolarisationsgrad von 62 Proz.; die übrigen Lichtstrahlen, und zwar die restlichen 38 Proz., sind polarisiert. Wenn nun die Teilchen so groß geworden sind, daß sie selbst beim Durchgang des Lichtes eine Depolarisation der direkten Strahlen veranlassen, wird die aufs neue depolarisierte Lichtmenge 42 Proz. betragen. Also von den polarisierten Lichtstrahlen wird der Betrag $38 \cdot 0{,}42 = 16$ Proz. depolarisiert werden. Folglich wird im Maximum die Gesamtmenge des depolarisierten Lichtes im seitlich zerstreuten Strahlenbündel $62 + 16 = 78$ Proz. betragen. Die Versuchsergebnisse geben den Wert 83 Proz., was in guter Übereinstimmung mit der Erklärung steht, daß das Maximum der seitlichen Depolarisationswirkung eines sich in Entwicklung befindlichen Niederschlages auf die longitudinale Depolarisation durch die genügend großen — Größenordnung ein Mikron — doppelbrechenden Teilchen, die die seitlich zerstreuten Lichtstrahlen passieren, zurückzuführen ist.

Durch diese Wechselwirkung der longitudinalen Depolarisation der suspendierten doppelbrechenden Teilchen kann man einige Eigentümlichkeiten der Depolarisation des seitlich zerstreuten Lichtes näher deuten. Man kann auf diese Weise erklären, warum die seitliche Depolarisation bei den Silberkolloiden mit dem Alter zunimmt, während sie sich bei den Koagulaten vermindert[31]); gleichfalls kann man die außergewöhnliche Depolarisation des seitlich zerstreuten Lichtes durch das V_2O_5-Sol sowie ihre Änderung mit dem Alter des Kolloids erklären[32]). Hier muß man auch die Beobachtung von Pokrowski berücksichtigen, daß die seitliche Lichtstreuung in Suspensionen mit großen Teilchen nicht der Beugung, sondern der Reflexion und der Brechung durch die Teilchen zuzuschreiben ist[33]). Und diese beiden Erscheinungen hängen eben von der Teilchenstruktur ab.

19. Seitliche Depolarisation durch die Kolloide der Kieselsäure. Versuche von K. Subba Ramaiah. Ich meine, daß es die Längsdepolarisation ist, die auch die Eigenschaften des zerstreuten Lichtes in K. Subba Ramaiah's Versuchen[34]) kennzeichnet. Dieser Verfasser hat bei dem Studium der Depolarisation der durch die Sole und Gele der Kieselsäure, eine Mischung aus Silikaten und Essigsäure, seitlich zerstreuten Lichtstrahlen festgestellt, daß am Anfang die seitliche Depolarisation während einer Zeitdauer von beinahe 6 Stunden eine Verminderung erfährt; nach dieser Zeitdauer, nach der das Sol zähe und die Teilchen groß genug geworden sind, nimmt die Depolarisation für das verfestigte Gel zu. Hier sind also, meiner Meinung nach, zwei Depolarisationserscheinungen zu unterscheiden: eine Depolarisation, die von der Lichtstreuung an den kleinen Teilchen des Sols herrührt, und eine longitudinale Depolarisation, die durch die großen und doppelbrechenden Teilchen des Gels, in das sich das Sol in der Zeit von 6 bis 8 Stunden umgewandelt hat, bewirkt wird; die Wirkungen der beiden Depolarisationen addieren sich.

Diese Erscheinung, die ein Depolarisationsminimum nach 6—8 Stunden hat, wurde in den Gelen A, B, Essigsäuresilikat, und C, Salzsäuresilikat, festgestellt. Es läßt sich die folgende Erklärung geben. Die seitlich zerstreuten Lichtstrahlen, die im Falle eines Sols mit kleinen Teilchen nur schwach depolarisiert sind, werden während der Zeit, in der das Sol in den Gelzustand übergeht und die Teilchen genügend groß und anisotrop geworden sind, eine starke Depolarisation erfahren. Wenn die Gelbildung in kurzer Zeit vor sich geht, z. B. in 15 Minuten anstatt in 8 Stunden — Gel D — haben die Teilchen keine Zeit zur Ausbildung einer anisotropen Gestalt, und die Depolarisation durchläuft nicht mehr ein Minimum und steigt auch nicht wieder an. Wenn das Sol überhaupt nicht in den Gelzustand übergeht, dann bleibt die Depolarisation des seitlich zerstreuten Lichtes sehr schwach — Sol E.

Ramaiah gibt eine andere Erklärung für diese Depolarisationsänderungen beim Übergang

[31]) E. Müller, Ann. Physik **24**, 1 (1907).
[32]) B. Lange, Z. physik. Chem. Abt. A **132**, 1 (1928).
[33]) G. I. Pokrowski, Z. Physik **37**, 722 (1926); **45**, 135 (1927).
[34]) K. Subba Ramaiah, Studies in Colloid Optics. Scattering of Light by Silicic Acid Sols and Gels, Proc. Indian Acad. Sci. **5**, 138—147 (1937).

vom Sol zum Gel: „When gel-formation takes place there is a decrease of the spherical symetry due probably to some kind of orientation of the micelles in the gel" (Ramaiah, loc. cit. 146).

IV. Theoretische Betrachtungen.

20. Die Erklärung der longitudinalen Depolarisation durch die Brechung der Strahlen in den suspendierten Teilchen. Die Versuche haben ergeben, daß der Depolarisationswinkel α_0 in Suspensionen mit konstanter Teilchenzahl N_0 für Suspensionen mit kleinen Teilchen proportional dem Teilchenhalbmesser r und für große Teilchen proportional r^2 ist. Folglich kommen in dieser Erscheinung in Betracht Halbmesser und Oberfläche der Teilchen, d. h. für die Erklärung muß man annehmen, daß an dieser Erscheinung hauptsächlich die Reflexion und die Brechung und nicht die Streuung der Lichtstrahlen, die vom Rauminhalt der Teilchen abhängt, beteiligt sind. Andererseits geht ja auch, wenn die Teilchen größer als die Lichtwellenlänge sind, das seitlich zerstreute Licht zum größten Teil auf Reflexion und Brechung an den suspendierten Partikeln und nur in geringerem Maße auf Teilchenstreuung zurück[35]).

Nehmen wir an, daß die Brechung überwiegt. Nach Fresnel's Theorie ist für den normalen Einfall die Intensität des Lichtes $I = \frac{4\,n'}{(n'+n)^2}$, wo n' der Brechungsindex des festen Stoffes und n der des Mediums, in dem der feste Stoff sich befindet, sind. Für einen doppelbrechenden Stoff muß man zwei Brechungszahlen, n' und n'', in Betracht ziehen. Wenn man annimmt, daß die Intensität des depolarisierten Lichtes proportional der Differenz der Intensitäten ist, wie sie sich aus den beiden Brechungszahlen ergibt, dann sieht man, daß diese Intensität dem Ausdrucke

$$\frac{4\,n'}{(n'+n)^2} - \frac{4\,n''}{(n''+n)^2} = \frac{4\,(n'-n'')\,(n^2-n'n'')}{(n'+n)^2\,(n''+n)^2} \qquad (24)$$

proportional ist, mit der Bedingung, daß die beiden Polarisationsebenen senkrecht aufeinander stehen. Somit wäre die Depolarisation durch Brechung der Doppelbrechung $(n'-n'')$ des Teilchens direkt proportional. (Man kann einen analogen Ausdruck auch für die Reflexion finden.) Jedoch hätte in diesen Fällen die Depolarisation immer einen Nullwert, wenn $n'n'' = n^2$ ist. Demnach muß die Erscheinung anders behandelt werden.

Nehmen wir nun an, daß die Depolarisation vom Passieren des Lichtes durch die doppelbrechenden Teilchen herrührt, und betrachten wir eine kristalline, doppelbrechende Platte, die sich zwischen einem Polarisator und einem Doppelspat befindet. Es sei P der Hauptschnitt des Polarisators, P' einer der Hauptabschnitte des doppelbrechenden Prismas und S der Hauptschnitt der kristallinen Platte (Fig. 8). Der

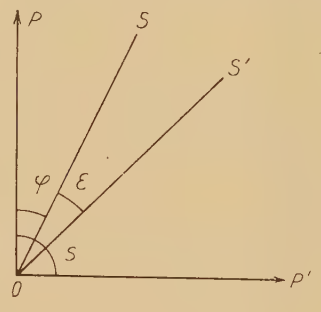


Fig. 8

Hauptschnitt der Platte schließe mit dem des doppelbrechenden Prismas den Winkel φ ein, während der Winkel zwischen dem Hauptschnitte des Polarisators und dem des Prismas 90° sei. Eine Lichtschwingung: $x = \sin 2\pi \frac{t}{T}$, wird sich nach dem Durchgang durch die kristalline Platte in zwei Strahlen teilen, und diese zwei Strahlen werden nach Durchtritt durch das doppelbrechende Prisma die Amplituden:

$$X = \cos^2\varphi \cdot \sin 2\pi \frac{t}{T} + \sin^2\varphi \cdot \sin 2\pi \left(\frac{t}{T} + \frac{\delta}{\lambda}\right)$$
$$Y = \cos\varphi \sin\varphi \cdot \sin 2\pi \frac{t}{T} - \cos\varphi \sin\varphi \cdot \sin 2\pi \left(\frac{t}{T} + \frac{\delta}{\lambda}\right) \qquad (25)$$

haben, woraus man die Intensitäten:

$$J_1 = \sin^2 2\varphi \cdot \sin^2 \frac{\pi\delta}{\lambda} \text{ und } J_2 = 1 - \sin^2 2\varphi \cdot \sin^2 \frac{\pi\delta}{\lambda} \qquad (26)$$

berechnet. Die beiden Lichtbilder J_1 und J_2 sind in senkrecht aufeinander stehenden Richtungen polarisiert. Der Analysator befindet sich in der Dunkelstellung, so daß eins der zwei Bilder verschwinden wird. Indem man den Analysator um den Winkel α dreht, werden die beiden Bilder gleiche Helligkeit haben, wenn

$$J_1 \cos^2\alpha = J_2 \sin^2\alpha$$

[35]) G. I. Pokrowski, Z. Physik 37, 722 (1926).

oder

$$\operatorname{tg}^2 \alpha = \frac{J_1}{J_2} = \frac{\sin^2 2\varphi \cdot \sin^2 \beta}{1 - \sin^2 2\varphi \cdot \sin^2 \beta}, \qquad (27)$$

wo $\beta = \frac{\pi \delta}{\lambda}$ die Doppelbrechung der Platte ist.

Betrachtet man jetzt eine zweite Kristallplatte, deren Hauptschnitt S' den Winkel ε mit dem der ersten Platte einschließe. Indem man nun die Intensitäten der beiden Lichtbilder berechnet, findet man:

$$\left.\begin{aligned} J_1 &= \sin 2\varphi \cdot \sin 2(\varphi+\varepsilon) \cdot \cos^2 \varepsilon \cdot \sin^2 \pi \frac{\delta+\delta'}{\lambda} - \sin 2\varphi \cdot \sin^2(\varphi+\varepsilon) \cdot \sin^2 \varepsilon \cdot \sin^2 \pi \frac{\delta-\delta'}{\lambda} \\ &\quad + \cos 2\varphi \cdot \sin 2(\varphi+\varepsilon) \cdot \sin 2\varepsilon \cdot \sin^2 \pi \frac{\delta'}{\lambda} - \sin 2\varphi \cdot \cos 2(\varphi+\varepsilon) \cdot \sin 2\varepsilon \cdot \sin^2 \pi \frac{\delta}{\lambda} \\ J_2 &= 1 - J_1 \end{aligned}\right\} \qquad (28)$$

δ und δ' sind hier die von den beiden eingeführten Platten veranlaßten Wegdifferenzen der Strahlung λ. Wenn $\delta = \delta'$ ist, nimmt die Gleichung (28) die Form an:

$$J_1 = \sin 2\varphi \cdot \sin 2(\varphi+\varepsilon) \cos^2 \varepsilon \cdot \sin^2 \pi \frac{\delta+\delta}{\lambda} + \sin^2 2\varepsilon \cdot \sin^2 \frac{\pi \delta}{\lambda}. \qquad (29)$$

Wenn ε klein und vernachlässigbar ist, dann hat man:

$$J_1 = \sin^2 2\varphi \cdot \sin^2 \pi \frac{2\delta}{\lambda} = \sin^2 2\varphi \cdot \sin^2 2\beta.$$

Und für n Teilchen, deren Hauptschnitte mit den der ersten Platte die sehr kleinen Winkel $\varepsilon, \varepsilon', \varepsilon'' \ldots$ einschließen, und wenn man die weiteren Glieder $\sin^2 \frac{\pi \delta}{\lambda}$, $\sin^2 \frac{2\pi\delta}{\lambda}$ usw. vernachlässigt, bekommt man

$$J_1 = \sin^2 2\varphi \cdot \sin^2 n\beta. \qquad (30)$$

Betrachtet man nun eine große Teilchenzahl, nach beliebigen Richtungen in der Weise orientiert, daß der Winkel φ, den die Teilchenhauptschnitte mit der Polarisationsebene einschließen, alle möglichen Werte einnehme. In der Gleichung (30) muß man jetzt den Mittelwert von $\sin^2 2\varphi$ eintragen, welcher

$$\frac{2}{\pi} \int_0^{\frac{\pi}{2}} \sin^2 2\varphi \cdot d\varphi = \frac{1}{2}$$

ist.

Die beiden Lichtbilder werden die Intensitäten:

$$\left.\begin{aligned} J_1 &= \Sigma \sin^2 2\varphi \cdot \sin^2 n\beta = \frac{1}{2} \cdot \sin^2 n\beta; \\ J_2 &= 1 - \frac{1}{2} \cdot \sin^2 n\beta \end{aligned}\right\} \qquad (31)$$

haben, und folglich

$$\operatorname{tg}^2 \alpha = \frac{J_1}{J_2} = \frac{\frac{1}{2}\sin^2 n\beta}{1 - \frac{1}{2}\sin^2 n\beta} = \frac{\sin^2 n\beta}{2 - \sin^2 n\beta} \qquad (32)$$

und

$$\sin^2 \alpha = \frac{1}{2}\sin^2 n\beta, \qquad (33)$$

wo α der Depolarisationswinkel, n die Zahl der von den Lichtstrahlen getroffenen Teilchen und β die Doppelbrechung des einzelnen Teilchens sind.

Wenn der Depolarisationswinkel α den Betrag 25^0 nicht überschreitet, dann kann die Gleichung (33) in der einfacheren Form geschrieben werden:

$$\alpha = \frac{\sqrt{2}}{2} \cdot n\beta \qquad (34)$$

und da n die Konzentration C darstellt, kann man noch schreiben:

$$\alpha = KC. \qquad (35)$$

Die Gleichung (35) wurde von Procopiu, Groll, W. König und F. Seip, Petrescu und Calinicenco experimentell bestätigt, während die Gleichung (34) in manchen Fällen vom Verfasser selbst als gültig gefunden wurde.

Gegen diese theoretische Betrachtung hat Mukhopadhyay[36]) den folgenden Einwand gebracht. Wenn die Amplituden der ordentlichen und außerordentlichen Strahlen, die in Richtung OP und OP' schwingen, für den Fall großer Teilchenzahl und beliebiger Orientierung durch die Gleichung (25) gegeben sind, wo der Winkel φ alle möglichen Werte einnimmt, so wird man die Beträge dieser Amplituden durch Multiplikation mit $d\varphi$ und dann durch Integration über die ganze Teilchenzahl erhalten. Nach Mukhopadhyay muß man 0 und 2π als Integrationsgrenzen nehmen; die Integrale, welche $\sin\varphi \cdot \cos\varphi$ enthalten, haben den Wert Null. Man erhält somit $Y = 0$, d. h., nach dem Passieren der Lichtstrahlen durch die Teilchen bleibt nur die primäre Schwingung übrig, es gibt also keine Depolarisation.

Im Gegensatz dazu ist meine Meinung, daß die Integrationsgrenzen 0 und $\frac{\pi}{2}$ sein müssen und somit Y einen endlichen Wert hat, da sich die im

[36]) B. Mukhopadhyay, Indian J. physics **7**, 307—315 (1932).

doppelbrechenden Prisma gegebenen, im ersten Quadrant nach OP' schwingenden Komponenten der ordentlichen und außerordentlichen Strahlen in den folgenden Quadranten wiederholen. Außerdem hat man in ähnlichen Fällen, wenn die Teilchen beliebig verteilt sind, immer 0 und $\frac{\pi}{2}$ als Integrationsgrenzen genommen[37]).

21. Die Erklärung der Depolarisation durch Lichtstreuung. Um die longitudinale Depolarisation zu erklären, zieht Pokrowski[38]) die Zerstreuung der Lichtstrahlen an den suspendierten Teilchen in Betracht: „Das Licht, welches sich durch einen optisch-inhomogenen Körper fortpflanzt, besteht aus zwei Teilen, aus dem Lichte, das sich unverändert durch die Lücken zwischen streuenden und absorbierenden Elementen fortpflanzt, und dem Lichte, welches durch diese Elemente zerstreut wurde. Bezeichnen wir mit J die gesamte Intensität, durch J_1 die Intensität des Lichtes, welches die Lücken passierte, und durch J_2 die Intensität des zerstreuten Lichtes; dann haben wir:

$$J = J_1 + J_2,$$

und indem man das Gesetz von Lambert berücksichtigt:

$$J_1 = e^{-SL}, \quad J_2 = K(1 - e^{-SL}) \cdot e^{-BL}.$$

Hier bedeuten S, K, B Konstanten und L die Dicke der lichtabsorbierenden Schicht. In derselben Weise kann man das Gesetz von Beer schreiben:

$$J_1 = e^{-S_1 C}, \quad J_2 = K_1(1 - e^{-S_1 C}) \cdot e^{-B_1 C},$$

wo C die Konzentration der lichtstreuenden Elemente bedeutet. Betrachten wir jetzt den Fall, daß sich linear polarisiertes Licht durch einen optisch inhomogenen Körper fortpflanzt. Das zerstreute Licht wird depolarisiert. Man kann annehmen, daß das zerstreute Licht, dessen Richtung mit der Einfallsrichtung der Strahlen 180° bildet, völlig unpolarisiert ist[39]). Die relative Menge des polarisierten Lichtes p hat dann folgenden Ausdruck:

$$p = \frac{J_1}{J} = \frac{J_1}{J_1 + J_2} = \frac{1}{1 + K(1 - e^{-SL}) \cdot e^{(S-B)L}}$$

oder schließlich

$$p = \frac{1}{1 + K(1 - e^{-SL})\, e^{PL}} \tag{36}$$

und

$$p = \frac{1}{1 + K_1(1 - e^{-S_1 C}) \cdot e^{P_1 C}}, \tag{37}$$

wo K, S, P und K_1, S_1, P_1 Konstanten, L die Dicke und C die Konzentration sind; $p = \cos 2\alpha$ ist unsere Gleichung (3).

Pokrowski findet, daß die experimentellen Ergebnisse von Groll bezüglich der Suspension Borsäure-Petroleum und des $CaCO_3$-Niederschlages vermittels der Gleichung (37), deren drei empirische Konstanten experimentell ermittelt werden müssen, genau wiedergegeben werden können. Die Fehler betragen 1—3 Proz. Petrescu hat die experimentellen Ergebnisse mit denen nach Gleichung (37) und mittels der Gleichung $p = \cos 2\alpha$ sowie auch mit denen nach Gleichung (35), $\alpha = KC$, berechneten Werten (für Suspensionen Kalkspat-Wasser) verglichen und festgestellt, daß die von mir gegebene letzte Gleichung (35) die Versuchsergebnisse viel genauer darstellt. Diese letzte Gleichung (35) hat noch den Vorteil, nur eine einzige empirische Konstante zu enthalten.

Pokrowski hat noch versucht, die vom Teilchenhalbmesser abhängigen Veränderungen der Depolarisation zu deuten. Er nimmt an, daß die gesamte Fläche aller Elemente, welche das Licht in einer Einheitsschicht trifft, dem Durchmesser der Teilchen umgekehrt proportional sei, nämlich $S = \frac{Q}{r}$, wo Q eine Konstante und r der Teilchenhalbmesser bedeuten. In dieser Weise ermittelt er die Gleichung:

$$p = \frac{1}{1 + A\left(\frac{B}{e^r} - 1\right)}, \tag{38}$$

wo A und B zwei empirische Konstanten sind. Diese Gleichung wird von den 4 Versuchsergebnissen von Groll, bei konstanter Konzentration, mit einem Fehler von 10 Proz., bestätigt.

Die Theorie von Pokrowski, die von einer Mischung des zerstreuten und vollständig depolarisierten Lichtes mit direkt fortgepflanzten, vollständig polarisierten Lichtstrahlen ausgeht, ist durch ihre Einfachheit sehr anziehend, aber bezüglich der Ergebnisse ist sie nicht befriedigend. Denn: 1. Die empirischen Gleichungen, die sie liefert, enthalten 3 empirische Konstanten; 2. diese Gleichungen gestatten es nicht, die Veränderungen des Depolarisationswinkels α in Abhängigkeit von der Teilchendoppelbrechung β vorauszusehen; 3. die einfache Gleichung $\alpha = KC$ stellt die Änderung als Funktion der Konzen-

---

[37]) R. J. Strutt, Scattering of Light by Solid substances, Proc. Roy. Soc. (A) **1919**, Nr. 672, 476; E. Mascart, Traité d'Optique, II, S. 312.

[38]) G. I. Pokrowski, Über die Depolarisation des Lichtes in optisch-inhomogenen Medien, Z. Physik **32**, 713—720 (1925).

[39]) Nach Wo. Ostwald, Licht und Farbe in Kolloiden, 1. Teil (Dresden und Leipzig 1924); R. Gans, Ann. Physik **76**, 26 (1925) (zit. nach Pokrowski).

tration genauer als Gleichung (37) dar; 4. wenn die Erscheinung auf die Lichtstreuung zurückzuführen wäre, dann müßte sie, wenn zwischen den Brechungszahlen der Teilchen und des Suspensionsmittels eine sehr kleine Differenz besteht, sehr klein oder gleich Null werden. In der Tat ist die Streuung des Lichtes der Differenz zwischen den Brechungszahlen der Teilchen und der Flüssigkeit proportional[40]). Andererseits hängt die Depolarisation von der Brechungszahl der Flüssigkeit, aber nicht in beträchtlicher Weise, ab. Die folgenden Beispiele geben uns eine Vorstellung darüber. Eine Eisenspatsuspension mit der Konzentration 0,1 mg pro ccm Flüssigkeit in einem 5,4 cm langen Rohre gibt folgende Werte: Eisenspat-Schwefelkohlenstoff $\alpha = 4^0\,54'$, Eisenspat-Petroleum $\alpha = 6^0\,10'$, Eisenspat-Petroläther $\alpha = 5^0\,24'$. 5. Die Theorie von Pokrowski sieht nicht die Veränderlichkeit der Depolarisation im elektrischen oder magnetischen Felde voraus.

Es bestände noch eine Möglichkeit zu ermitteln, ob das zerstreute Licht in der Depolarisationserscheinung eine wichtige Rolle spielt. Diese Möglichkeit wäre, die Lichtstrahlen, die eine depolarisierende Suspension passiert haben, im Spektroskop zu analysieren, um festzustellen, ob nicht die Strahlenwellenlänge eine Verschiebung gegen Rot erfahren hat[41]). Die Versuche, die ich mit Lichtstrahlen einer Hg-Lampe, die durch Papier gingen, ausgeführt habe, waren zu wenig empfindlich, um entscheidende Ergebnisse zu liefern.

Nach diesen Bemerkungen wird es ersichtlich, daß die von mir in § 20 dargelegten theoretischen Betrachtungen, auf Grund der Beeinflussung der Strahlen durch doppelbrechende Teilchen, die Erscheinung der longitudinalen Depolarisation genauer wiedergeben.

V. Anwendungen.

22. Das Studium der kristallinen Niederschläge. Die Erscheinung der longitudinalen Depolarisation kann benutzt werden, um zu ermitteln, ob eine Suspension kristalline Teilchen enthält, und im Falle der Bildung solcher Teilchen in einem Niederschlage zu ermitteln, nach welcher Zeitspanne der kristalline Kern die durch die Depolarisation bestimmbaren Abmessungen, z. B. von der Größenordnung eines Mikrons, erreicht hat. Die mittels der Depolarisation ermittelten Werte können durch solche mit Röntgenstrahlen erhaltenen bestätigt werden. Durch die longitudinale Depolarisation erkennt man z. B., daß das Papier aus Zelluloseteilchen gebildet ist, die größer als 1 Mikron sind; daß die Borsäureteilchen stärker doppelbrechend als die des Kalkspats sind und daß die Bestandteilchen des Vanadinpentoxyds eine Doppelbrechung von der Größenordnung der des Kalkspats haben. Durch die longitudinale Depolarisation habe ich die Formation der kristallinen Niederschläge studiert[42]). Es wurde ein Kalziumkarbonatniederschlag verwendet. In der aus verdünnten Lösungen von Kalziumnitrat und Natriumkarbonat hergestellten Mischung bilden sich Teilchen, wachsen und beginnen dann zu Boden zu fallen; der Depolarisationswinkel α nimmt gleichzeitig von Null bis zu einem Maximumwert zu, worauf er wieder abfällt. Wenn man aber die Suspension schüttelt, nimmt α seinen maximalen Wert, welcher konstant ist, wieder an. Die kristallinen Teilchen beginnen das Licht zu depolarisieren, nachdem sie eine bestimmte Größe, wahrscheinlich $0{,}8\,\mu$, erreicht haben; von diesem Zeitpunkt an wachsen die Teilchen beständig weiter, und die Depolarisation nimmt auch zu. Nachdem die Teilchen eine bestimmte Größe überschritten haben, können sie wegen der Schwere nicht mehr in der Flüssigkeit bleiben und fallen zu Boden; die Depolarisation nimmt jetzt ab. Die verstrichene Zeit bis zur Erreichung des Maximumwertes läßt uns die Bildungszeit der kristallinen Teilchen von einer bestimmten Größe ermitteln. Diese bis zum Maximum oder bis zur Sättigung benötigte Zeit *tm* hängt von der Konzentration der Lösung ab, wie man aus der Tabelle XXV leicht erkennen kann.

Tabelle XXV. Lösung $Ca(NO_3)_2$ + Lösung Na_2CO_3, von derselben Konzentration; Länge des Rohres 2,7 cm.

Konzentration der Lösungen	*tm* bis zum Maximumwert	α Maximumwert
n/320	60 Min.	$0^0\,30'$
n/160	30 Min.	$1^0\,30'$
n/100	11 Min.	$2^0\,16'$
n/80	9,5 Min.	$3^0\,23'$
n/40	6 Min.	$7^0\,45'$
n/20	< 4 Min.	14^0

In der Fig. 9 stellen die Abszissen die Konzentrationen von $n/20$ bis $n/320$ und die Ordinaten auf einer Seite die bis zum Depolarisationsmaxi-

[40]) Wo. Ostwald, Kolloid-Z. **11**, 290 (1912) [zit. nach H. Freundlich, Kapillarchemie (Leipzig 1932), Bd. II, 36].

[41]) J. Cabannes, C. R. Acad. Sci. Paris **191**, 1123 (1930).

[42]) St. Procopiu, C. R. Acad. Sci. **201**, 55—58 (1935).

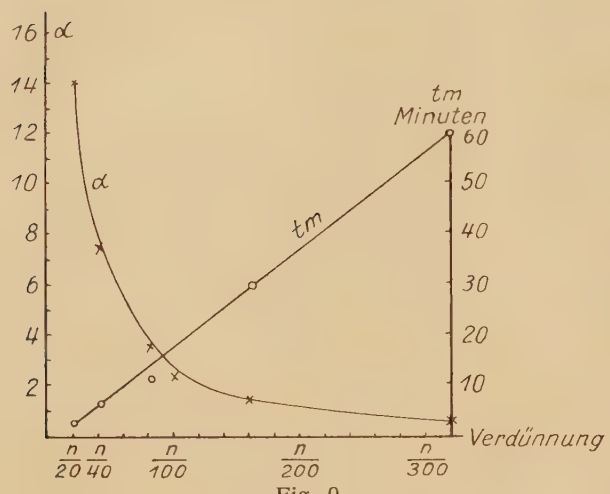


Fig. 9

mum benötigte Zeit, auf der anderen Seite den Maximumwert des Depolarisationswinkels dar. Aus dem Gang der zwei Kurven ergibt sich die Folgerung, daß die bis zum Maximum benötigte Zeit proportional der Suspensionsverdünnung ist. Das heißt die Wachstumsgeschwindigkeit des Kristalls bis zur Erreichung derselben bestimmten Größe ist der Lösungskonzentration proportional.

Man könnte auch interessante Einsichten über das Kristallwachstum als Funktion von der Temperatur der Lösungen, über Löslichkeit der Niederschläge oder über Erscheinen kristalliner Teilchen in den übersättigten Lösungen von Gips, Ammoniumphosphat, Kaliumchlorplatinat usw. bekommen.

Beim Studium der Depolarisation von Niederschlägen stellt man fest, daß das vom doppelbrechenden Prisma entworfene Bild unbestimmte, zerstreute Ränder hat, und erst nach einer gewissen Zeit, nachdem die Teilchen genügend gewachsen sind, die Bildränder eine scharfe Grenze bekommen. Dieses Präzisieren der Bildform entspricht der Tatsache, daß die von der seitlichen Lichtstreuung verursachte Trübung durch ein Maximum geht, wenn die Teilchen einen Halbmesser von der Größenordnung 0,4 μ erreicht haben[43]).

23. Die Flockungsdauer der Kolloide, erforscht durch die longitudinale Depolarisation. Die Erforschung der Flockung kann in derselben Weise wie die der Niederschläge ausgeführt werden. Der einzige Unterschied besteht darin, daß bei den Kolloiden die großen Flocken suspendiert bleiben, und die Depolarisation, nachdem das Maximum überschritten wurde, einen konstanten Wert beibehält.

Die Flockung wird bewirkt, indem man einer kolloiden Lösung eine genügende Menge Elektrolyt hinzufügt. A. Boutaric[44]) und L. Bernard sind in ihrem Studium über die Flockung der Kolloide mittels der longitudinalen Depolarisation zu der folgenden Schlußfolgerung gekommen: „Die Erforschung der Depolarisation des hindurchgehenden Lichtes liefert eine genaue Methode für die Bestimmung der Flockung der kolloiden Lösungen, vergleichbar mit der, wo der Lichtabsorptionskoeffizient bei einer bestimmten Wellenlänge gemessen wird, eine Methode, die einer von uns — A. Boutaric[45]) — schon früher angewendet hatte."

Man hat die Flockung der kolloiden Lösungen As_2S_3 (0,88 g auf 1 Liter), Fe_2O_3 (1,54 g auf 1 Liter) und Tonerde, in Mischungen von gleichen Volumen, mit den Lösungen des KCl-Elektrolyts bei verschiedenen Konzentrationen untersucht.

Die Ergebnisse sind in den Tabellen XXVI und XXVII wiedergegeben.

Tabelle XXVI. Die Flockung eines As_2S_3-Sols durch KCl. Gefäß 1 cm, $\lambda = 519$ mμ.

t Min.	$D \cdot 100$			
	KCl, n/5	KCl, n/4	KCl, n/3	KCl, n/2
0	—	—	—	76
1	—	—	9,6	76
2	—	7,2	27,2	76
3	—	12,5	44	76
4	—	14,4	61	76
5	4,5	19,6	63	76
6	6	23	66	76
7	7,1	27,3	69	76
8	8,2	30	69	76
9	9,1	34,2	69	76
10	9,6	38,1	69	76
18	18,2	55	69	76
20	20,5	56	69	76
35	38	56	69	76
40	44	56	69	76
45	44	56	69	76

Die Änderung der Depolarisation D als Funktion der Zeit t, in welcher der Elektrolyt wirkt, für das kolloide As_2S_3 ist in Fig. 10 und für das kolloide Ferrihydroxyd in Fig. 11 dargestellt (beide Figuren sind nach der Arbeit von Boutaric und Bernard wiedergegeben).

[43]) H. Freundlich, Kapillarchemie, 4. Aufl. **2** (1932), 23.

[44]) A. Boutaric und L. Bernard, Sur la dépolarisation de la lumière transmise par les solutions colloidales, Ann. Soc. Sci. Bruxelles **57**, 284—290 (1937).

[45]) A. Boutaric, J. chim. Physique **25**, 120 (1928).

Tabelle XXVII.
Die Flockung einer Ferrihydroxydlösung durch KCl. Gefäß 2 cm, $\lambda = 573$ mμ.

t Min.	$D \cdot 100$ KCl, n/1,5	KCl, n	KCl, n/0,8	KCl, 2 n
0	—	—	—	63
1	—	4,5	11,4	63
2	—	8	20,5	63
3	—	12,5	30	63
4	—	16,8	38,2	63
5	2,2	20,5	41	63
6	3	25,4	44	63
7	3,6	30	44	63
9	4	35,2	44	63
35	20	35,2	44	63
40	20	35,2	44	63

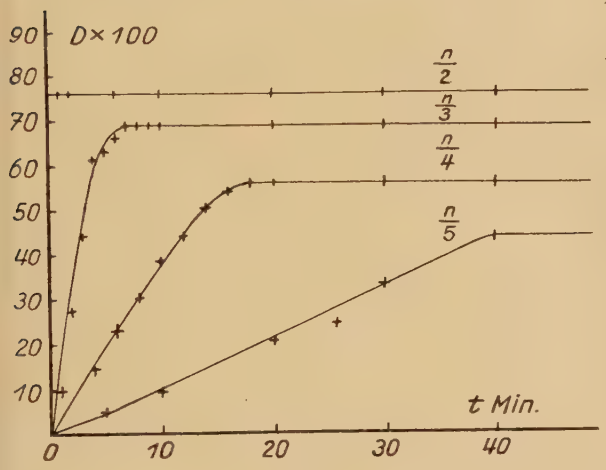


Fig. 10

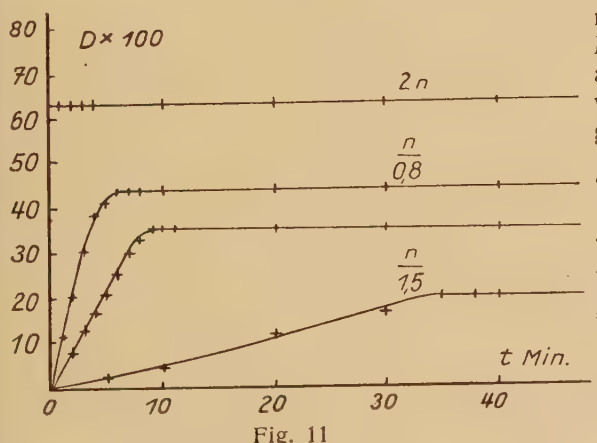


Fig. 11

Aus diesen Messungen stellten Boutaric und Bernard fest, daß: 1. Indem man die Depolarisation D der Mischung einer Kolloid- mit einer Elektrolytlösung, die zur Flockung führt, nach verschiedenen Zeitintervallen mißt, findet man, daß die Depolarisation fortschreitend von Null bis zu einem Wert Δ nach der Zeit θ, die als Maß für die Dauer der Flockung betrachtet werden kann, zunimmt.

2. Der Grenzwert Δ der Depolarisation steigt mit der Konzentration des Elektrolyts bis zu einem schließlichen Grenzwert an und variiert umgekehrt wie die Flockungsdauer θ.

3. Der Grenzwert Δ scheint von der Struktur, die das Mizellenaggregat durch die Flockung angenommen hat, abhängig zu sein.

Diese Verfasser studierten noch die Depolarisation der Tonerdelösungen und führten die gefundene Wirkung auf die Anisotropiewirkung der Teilchen zurück; jedoch schreiben Boutaric und Breton (1939) später der Teilchenanisotropie in der Depolarisationserscheinung keine Rolle zu. Die Flockung der kolloiden Tonerde wurde durch Zufügung von $BaCl_2$ erhalten; doch die Ergebnisse sind weniger deutlich. Ein Schüler von Boutaric, Ch. Tourneur[46]), hat die Flockung durch Verfolgung der Depolarisation des seitlich zerstreuten Lichtes studiert.

24. Die Erforschung von lebendigen und toten in Wasser suspendierten Zellen durch die Depolarisation. Ich habe mir folgendes Problem vorgelegt: kann das Protoplasma einer lebendigen Zelle, wenn es sich im kolloiden Zustand befindet, gleichzeitig auch kristallisiert und anisotrop sein? Die Antwort kann durch die Messung der longitudinalen Depolarisation in einer Suspension von lebendigen Zellen in Wasser gegeben werden.

Ich habe zwei frische Suspensionen von Paramaecien und Colpiden in Wasser benutzt. Die Messungen wurden am Anfang täglich, später aber monatlich ausgeführt. Nach einem Monat waren alle Zellen tot, jedoch wurden die Messungen noch weiter fortgesetzt. In Tabelle XXVIII

Tabelle XXVIII. Depolarisation durch lebendige und tote Zellen.

Alter der Suspens.	Paramaecien α	Paramaecien $D \cdot 100$	Colpiden α	Colpiden $D \cdot 100$
1 Tag	0°	0	0° 20′	< 0,01
2 Tage	0° 20′	< 0,01	0° 40′	0,03
6 Tage	0° 30′	0,02	0° 50′	0,04
9 Tage	0° 50′	0,04	0° 50′	0,04
18 Tage	0° 50′	0,04	0° 55′	0,05
136 Tage	1° 40′	0,20	1° 40′	0,20

[46]) Ch. Tourneur, Contribution à l'étude de la polarisation de la lumière diffusée par les solutions colloidales. Thèse (Dijon 1937), 102 (Rodez).

[47]) St. Procopiu, C. R. Acad. Sci. de Roumanie 2, 137 (1938).

sind das Alter der Suspensionen, der Depolarisationswinkel α und die Depolarisation D dargestellt. Der Depolarisationswinkel α ist viel wichtiger, denn er ist der Teilchendoppelbrechung proportional; sein Betrag hängt von der Konzentration ab. Meine Suspensionen waren jedoch sehr arm an Zellen.

Aus dieser Tabelle geht deutlich hervor, daß die Lichtdepolarisation äußerst klein ist, solange die Paramaecien- und Colpidenzellen noch am Leben sind. Die Depolarisation nimmt aber merklich zu, sobald die Zellen der Suspension tot sind; dies geschieht nach etwa 30 Tagen. Selbstverständlich muß man, um genauere Ergebnisse zu erhalten, eine viel mehr Zellen enthaltende Suspensionen verwenden. Am Ende ihrer Entwickelung enthalten die Pflanzenzellen Zellulose, die eine kristalline Struktur hat. Folglich werden die Pflanzenzellen eine hervortretende Depolarisation wegen der Anwesenheit der Zellulose und ungeachtet jeder Umbildung des Protoplasmas aufweisen.

Man kann also folgern, daß das Protoplasma der lebendigen Zellen keine kristalline Struktur hat, während das der toten Zellen eine anisotrope Struktur bekommt, oder wenigstens es anisotrope, durch die Zellenentwicklung erzeugte Stoffe, wie Zellulose enthält. Wenn dieses Ergebnis bei viel dichteren Suspensionen bestätigt wäre, dann würde sich ein deutlicher Unterschied zwischen den physikalischen Eigenschaften des Protoplasmas einer lebendigen und einer toten Zelle ergeben. Vielleicht wäre das Bestehen einer kristallinen Struktur im lebendigen Protoplasma dem Leben selbst ein Hindernis.

25. Das Studium der Stärkesuspensionen als Funktion der Temperatur und der Zellulosesuspensionen in bezug auf verschiedene chemische Reagenzien. Die mit Röntgen-Strahlen an Stärke und Zellulose ausgeführten Untersuchungen haben ergeben, daß diese beiden Stoffe eine kristalline Struktur haben. Die Untersuchung der diese Stoffe enthaltenden Suspensionen durch Lichtdepolarisation kann uns über die physikalischen Eigenschaften der Stärke und der Zellulose, ohne die Reaktionsprodukte abzuscheiden und ohne die Versuchssubstanz zu ändern, berichten. Calinicenco[48]) hat im hiesigen Laboratorium die Zustandsänderungen der Stärkesuspensionen als Funktion der Temperatur studiert. In der Tabelle XXIX sind seine, in einem 5,2 cm langen Rohre und mit Konzentrationen von 0,5 g auf 100 ccm erhaltenen Ergebnisse wiedergegeben.

[48]) N. Calinicenco, Ann. Sci. Univ. Jassy, t. **26** (I), 467—508 (1940).

Tabelle XXIX.

Suspension Kartoffelstärke—Wasser			Suspension Reisstärke—Wasser		
t^0 C	α	$D \cdot 100$	t^0 C	α	$D \cdot 100$
21,5	5° 50′	2,1	22	6° 16′	2,38
34	5° 50′	2,1	47	6°	2,18
48	5° 24′	1,8	56	5° 50′	2,10
54	5° 05′	1,6	61	5° 50′	2,10
55	4° 36′	1,3	75	4° 20′	1,14
59	4° 0′	0,97	76	3° 42′	0,83
61	3° 15′	0,64	77	3° 40′	0,82
63	2° 30′	0,38	78	2° 6′	0,27
64	1° 15′	0,09	79	1° 12′	0,09
65	0° 10′	0,002	80	0° 40′	0,03
66	0	0	81	0° 15′	0,004
			82	0	0

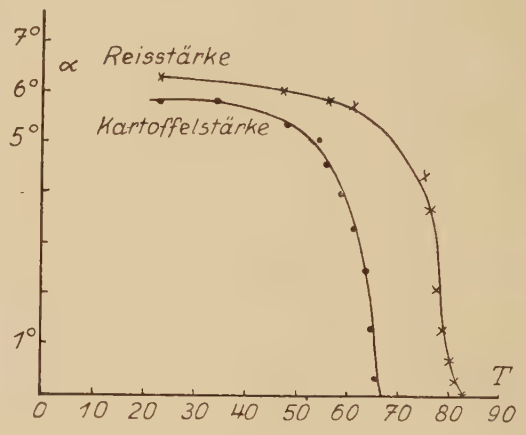


Fig. 12

Die Depolarisationsänderung der Stärkesuspensionen mit der Temperatur sind in Fig. 12 dargestellt. Die Depolarisation vermindert sich rasch auf Null, wenn die Temperatur der Kartoffelstärke 66° C und die der Reisstärke 82° ist. Nach Abkühlung bleibt der Depolarisationswinkel Null und die Suspension erscheint als eine opaleszente Flüssigkeit, die als Stärkekleister bekannt ist. In Ruhe gelassen, sondert sich diese Suspension in zwei Teilen ab, und zwar den oberen opaleszenten Teil, das Amylopektin, das eine kleine Depolarisation aufweist, und den unteren gallerteartigen Teil, die Amylose, die noch eine schwache Depolarisation zeigt.

Um dieses Verschwinden der Depolarisation der Stärke als Funktion von der Temperatur zu erklären, nimmt Calinicenco an, daß die Stärkekörner eine äußere Hülle besitzen, die sie gegen Wasserangriff schützt. Durch Erwärmung bis auf 66 und 82 °C quillt die Stärke auf, die Hülle wird gesprengt und die Stärketeilchen aus dem Inneren der Körner verbreiten sich im Wasser. Diese Teilchen haben ultramikroskopische Ab-

messungen, folglich geht das Suspensoidsystem nach Wo. Ostwald in ein Emulsoidsystem über, die Stärke verflüssigt sich. Die aus dem Inneren der Körner herkommenden Stärketeilchen haben kleinere Abmessungen als die Lichtwellenlänge und depolarisieren somit die Lichtstrahlen nicht mehr.

Die Umbildung der Stärke bei einer bestimmten Temperatur (66 und 82° C in unserem Falle), bei der die Umhüllung zerreißt, wurde schon früher von Wo. Ostwald[49]) mit Hilfe der Zähigkeitsänderung der Stärkesuspensionen hervorgehoben. Wenn man eine Stärkesuspension auf 55—65° C erwärmt, so tritt plötzlich eine Zähigkeitsvergrößerung ein, die die Verflüssigung der Stärke kennzeichnet. Katz und seine Mitarbeiter haben die Erscheinung der „Verkleisterung" der Stärke untersucht und festgestellt, daß dieser Prozeß nur oberhalb einer bestimmten Temperatur stattfinden kann. Indem sie die Anisotropie der Teilchen untersuchten, fanden sie die in der Tabelle XXX angegebene, von der Temperatur abhängige Entwicklung[50]).

Tabelle XXX.

Kartoffel—Stärke		Maranta—Stärke	
Temperatur	Anisotropie · 100	Temperatur	Anisotropie · 100
18° C	100	18° C	100
59° C	50	70° C	90
61,5° C	12	72,5° C	10
64° C	0	74° C	0

Diese Anisotropiewerte in Abhängigkeit von der Temperatur stimmen mit den von Calinicenco gefundenen Werten der Temperaturabhängigkeit des Depolarisationswinkels (Tabelle XXIX und Fig. 12) überein.

Ebenfalls wichtig zu studieren sind die Zellulosesuspensionen. Wie früher gezeigt wurde (§ 12), bewirken Papierblätter, Pflanzenblätter, Pflanzenzellen und Blumenblätter eine starke Depolarisation der hindurchgehenden Lichtstrahlen. Es wäre interessant, die Depolarisationsänderungen durch Zellulose, die der Einwirkung verschiedener Reagenzien, Säuren und Basen, ausgesetzt wurde, zu kennen. Das hat Calinicenco im hiesigen Laboratorium untersucht. Er hat gefunden, daß die der Wirkung von Säuren und Basen, HCl, H_2SO_4, NaOH, ausgesetzten Zellulosesuspensionen eine viel kleinere Depolarisation als die aus reiner Zellulose aufweisen. Diese Verminderung der Depolarisation ist wahrscheinlich der Quellung der Fasern und dem Unordnungszustand der Kristallite, die den Stoff bilden, zuzuschreiben. Nur im Falle der Salpetersäure depolarisieren die Zellulosesuspensionen, nunmehr in Nitrozellulosesuspensionen übergegangen, das Licht viel stärker als die reine Zellulose, wie man aus der Tabelle XXXI ersehen kann.

Tabelle XXXI. Zellulose: Baumwolle 0,7 g in 100 ccm Nitrierbad.

HNO_3	H_2SO_4	Wasser	α	$D \cdot 100$
10	65	25	2° 40′	0,43
40	35	25	3° 10′	0,61
46	42	12	3° 40′	0,82
49	41	10	3° 50′	0,89
Filterpapier 0,4 g:				
30	60	10	6°	2,18

Die Depolarisation durch Trinitrozellulosesuspension ist der Konzentration proportional, Tabelle XXXII:

Tabelle XXXII. Trinitrozellulosesuspension in Wasser.

Konzentration in 100 ccm Wasser	α	$D \cdot 100$	$\frac{\alpha}{c}$
0,01	1° 40′	0,17	10,000
0,02	3° 10′	0,61	9,500
0,05	8°	3,87	9,600
0,07	10° 55′	7,17	9,360
0,08	12° 30′	9,37	9,375

Die Versuche haben noch ergeben, daß die Depolarisation durch Nitrozellulose mit der Nitrierungsdauer bis auf einen konstanten Wert anwächst; sie nimmt noch mit dem Alter der Suspension ein wenig zu.

Diese Versuchsergebnisse sind nicht in guter Übereinstimmung mit denen von Ambronn[51]). Nach diesem Verfasser geht die Doppelbrechung der Zellulose zurück, wenn der N-Gehalt zunimmt, und bei 11 Proz. N wechselt sie das Zeichen, während in Calinicenco's Versuchen die Depolarisation mit dem Salpetersäuregehalt beständig zunimmt. Es ist möglich, daß durch die Nitrierung die Zellulosemizellen wachsen, die Kristallite von ultramikroskopischen in mikroskopische Dimensionen übergehen und folglich die Depolarisation veranlassen, auch wenn ihre Doppelbrechung nicht beeinflußt würde.

[49]) Wo. Ostwald, Manipulations de Chimie colloidale (franz. Übersetzung) (Paris 1924), 48.

[50]) J. R. Katz und J. C. Derksen, Z. physik. Chem. Abt. A **180**, 405 (1937).

[51]) Ambronn-Frey, Polarisationsmikroskop (Leipzig 1926), 170.

Das Holz, durch Röntgenstrahlen untersucht, weist eine kristalline Struktur auf[52]). Auf meinen Vorschlag hin hat Calinicenco die Depolarisation durch Holzsuspensionen untersucht. Er hat gefunden, daß die aus Holzmehl erhaltenen Suspensionen das Licht um so mehr depolarisieren, je dichter die Struktur des Holzes ist — Eiche, weiße Birke — gegenüber Holzmehlsuspensionen aus Linde, Pappel und Tanne, die eine schwächere Depolarisation zeigen. Der Depolarisationsunterschied ist vielleicht auf den Ligningehalt, das nicht doppelbrechend ist[53]), und auf die Harze zurückzuführen.

Andere Stoffe, wie z. B. Wolle, Baumwolle, Seide usw., könnten in derselben Weise vermittels der Depolarisation untersucht werden.

26. Die Depolarisation durch mesomorphe Stoffe. Nach einigen Verfassern gibt es Verhältnisse und Ähnlichkeiten zwischen den kolloiden und mesomorphen Systemen[54]). Das hat mir die Veranlassung gegeben, zu untersuchen, ob die flüssigen Kristalle das Licht depolarisieren. Als Untersuchungsstoff habe ich das p-Azoxyanisol, das bei 116° C schmilzt und bei 134° C in eine reine Flüssigkeit übergeht, ausgewählt. Die molekularen Aggregate, aus denen der Stoff besteht, scheinen mikroskopische Abmessungen zwischen 1 μ und 9 μ[55]) zu haben; folglich eignet sich dieser Stoff gut für das Studium der Lichtdepolarisation.

In dem Augenblick, in dem der Stoff bei 116° C schmilzt, erscheint das Bild plötzlich im Gesichtsfeld. Für eine Schichtdicke von annähernd 0,5 mm hat der Depolarisationswinkel α den Wert 22–25°. Bei einer höheren Temperatur als 134° C wird die Depolarisation gleich Null. Bei der Abkühlung der Substanz erscheinen zuerst etliche Lichtpunkte und erst nachher wird das ganze Feld hell. Wenn der Stoff bei 116° C in den festen Zustand übergeht, so erhält man auf den Glasplatten dunkle und unregelmäßig helle Bereiche.

Ich habe versucht zu erforschen, ob die optischen Achsen der Teilchen, aus denen der Stoff besteht, ihren magnetischen Achsen entsprechen. In einem longitudinalen magnetischen Felde wird sich die magnetische Achse den Feldlinien gleichlaufend richten, und wenn die optische Achse mit der magnetischen zusammenfällt, dann wird die Doppelbrechung keine Wirkung haben, und die Depolarisation der durch die Teilchen in mit der Achse paralleler Richtung passierenden Lichtstrahlen wird Null sein, das Beobachtungsfeld wird dunkel sein. Darum habe ich das p-Azoxyanisol einem longitudinalen, magnetischen Felde von 1000—2000 Gauß, senkrecht zu den Glasplatten, die den Stoff enthalten, ausgesetzt. Die erhaltenen Ergebnisse sind nicht immer reproduzierbar gewesen; öfters wurde durch das Feld eine Zunahme der Depolarisation erhalten, aber manchmal hat man auch eine Verdunkelung, eine Verminderung der Depolarisation beobachtet. Bei einer höheren Temperatur als 134° C verursacht das magnetische Feld nur eine kleine Drehung der Polarisationsebene. Die Versuche werden zum Teil noch fortgesetzt.

27. Schlußfolgerungen.

1. Die linear polarisierten Lichtstrahlen, die durch Suspensionen mit kristallinen oder kolloiden, anisotropen Teilchen sowie durch dünne, feste Schichten aus Fettsäuren, Paraffinen, Bienenwachs, Lanolin, Vaselin, auf Glasplatten abgesetzte Niederschläge, durch Papier, Pflanzenblätter, Blumenblätter, durch Rauchwölkchen in der Luft hindurchgehen, werden teilweise depolarisiert. Die Erforschung der longitudinalen Depolarisation wird vermittels des doppelbrechenden Prismas nach der Methode von Cornu ausgeführt.

2. Der Depolarisationswinkel hängt von der Doppelbrechung der suspendierten Teilchen ab; er ist der Konzentration der Suspension, der Teilchenzahl und dem Produkte aus der Konzentration und der Länge des Meßrohres proportional. Die Depolarisation wird dann hervorgerufen, wenn die Teilchenabmessungen größer als die Lichtwellenlänge sind.

3. Der Depolarisationswinkel kann aus der Teilchendoppelbrechung berechnet werden. Von einem longitudinalen magnetischen Felde wird die Depolarisation beeinflußt.

4. Der Depolarisationswinkel ist bei konstanter Teilchenzahl, für kleine Teilchen ihrem Halbmesser und dem Quadrate des Halbmessers für große Teilchen, proportional.

5. Die anisotropen Kolloide V_2O_5, Al_2O_3, Fe_2O_3, SiO_2 depolarisieren die hindurchgehenden Lichtstrahlen, wenn sie sich im „Gelzustande" befinden.

6. Die Längsdepolarisation spielt auch in den Erscheinungen der seitlichen Lichtstreuung

[52]) S. Pienkowski, Z. Physik **63**, 610 (1930); B. Schmidt, Z. Physik **71**, 696 (1931).

[53]) Das kristalline Element im Holz ist die Zellulose und nicht das Lignin, nach Nilakantan, Proc. Indian Acad. Sci. **1937** (zit. nach J. Physique Sept. 1937, 270 D).

[54]) Wo. Ostwald, Über mesomorphe und kolloide Systeme, Z. Kristallogr. **79**, 222 (1931); siehe auch Vorländer, loc. cit.

[55]) Wo. Ostwald, Z. Kristallogr. **79**, 243 (1931); W. Kast, Physik. Z. **38**, 631 (1937).

des Tyndall-Effekts eine Rolle, wenn die suspendierten Teilchen groß und doppelbrechend sind.

7. Es wurde die Erklärung der Depolarisation auf Grund der Fortpflanzung der Lichtstrahlen durch die doppelbrechenden Teilchen oder durch die Erscheinung der Lichtstreuung dargelegt; es wurde hervorgehoben, daß besonders die erste Erklärung vorzuziehen ist.

8. Es wurden die Anwendungen der Depolarisation bei der Erforschung: a) der Entwicklung kristalliner Niederschläge; b) der Flockungsdauer der Kolloide; c) der lebendigen und toten Zellen; d) der Stärkesuspensionen als Funktion der Temperatur und der Zellulosesuspensionen unter der Einwirkung chemischer Reagenzien; e) der flüssigen Kristalle dargelegt.

* * *

Herrn Dr. T. Câmpan bin ich für die Übersetzung dieser Arbeit zu Dank verpflichtet.

Aus dem Physikalischen Institut der Technischen Hochschule Danzig-Langfuhr, dem Forschungslaboraratorium I der Siemens-Werke und dem Laboratorium für Elektronenoptik der Siemens und Halske A.G.

Untersuchungen an elektrolytisch erzeugten und getemperten Aluminiumoxydschichten mittels Elektronen-Interferenzen und im Übermikroskop.

Von Georg Haß und Helmut Kehler. (Eingegangen am 29. Juli 1941)

I. Einleitung.

In einer früheren Veröffentlichung[1]) haben wir mitgeteilt, daß bei Elektroneninterferenz- und übermikroskopischen Untersuchungen im durchgehenden Strahl als Trägerfolien für die zu untersuchenden Präparate dünne Aluminiumoxydschichten benutzt werden können, die sich in geringer Schichtdicke herstellen lassen, temperaturbeständig und haltbar sind und bei Beugungs- und übermikroskopischen Aufnahmen im allgemeinen keine störende Eigenstruktur zeigen. Auch für übermikroskopische Metalloberflächenuntersuchungen mit Hilfe des von H. Mahl[2]) vorgeschlagenen und entwickelten plastischen Abdruckverfahrens sind elektrolytisch hergestellte Aluminiumoxydschichten als Abdruckfilme besonders geeignet und mit gutem Erfolg verwandt worden.

In unserer oben zitierten Mitteilung haben wir gezeigt, daß mehrstündiges Tempern bei 500° C in Vakuum wie an Luft keine Veränderung des dünnen Aluminiumoxydfilmes hervorruft. Diese Temperaturbeständigkeit des Aluminiumoxydträgers ermöglichst es also, die zu untersuchenden Präparate vor und während der Beobachtung im Interferenzrohr und im Übermikroskop einer Temperaturbehandlung auszusetzen und so auftretende Veränderungen, wie z. B. Kristallisationserscheinungen und Mischkristallbildungen von Metallen bei höheren Temperaturen, eingehend und direkt zu studieren.

Ziel der vorliegenden Arbeit ist es nun einerseits festzustellen, bis zu welchen Temperaturen derartige Aluminiumoxydschichten als Trägerfolien brauchbar sind, d. h. ihre weitgehend strukturlose Form beibehalten, und andererseits zu untersuchen, welche Veränderungen und Umwandlungen die Aluminiumoxydfolien bei höheren Temperaturen erfahren.

Wir benutzten zu diesen Versuchen das Siemens-Übermikroskop, mit dessen Hilfe sich — wie E. Ruska[3]) gezeigt hat — neben hochvergrößernden Aufnahmen auf einfache Weise auch Elektronen-Interferenzbilder von demselben Präparat herstellen lassen. Dadurch war es uns möglich, gleichzeitig aus den Elektronenbeugungsaufnahmen Aussagen über den inneren Aufbau der Schichten und über die mittlere Kristallitgröße zu machen und aus dem Übermikroskopbild die verschiedenen Teilchenformen und -größen zu ermitteln, sowie Poren und Risse in den Schichten aufzufinden.

Versuche über den Aufbau und das Verhalten dünner Oxydschichten auf Aluminium sind auch in bezug auf die Korrosionsfrage von besonderem Interesse, denn die hier gebildeten Oxyde schützen das darunterliegende Metall besonders wirksam gegen chemische und mechanische Angriffe. Ihre Eigenschaften sind deshalb bereits in zahlreichen Untersuchungen[4]) mit Hilfe von Röntgen- und Elektronenstrahlen, sowie mit

[1]) G. Haß und H. Kehler, Kolloid-Z. **95**, 26 (1941).

[2]) H. Mahl, Z. techn. Physik **21**, 17 (1940); erster Hinweis und Metallwirtschaft **19**, 488 (1940).

[3]) E. Ruska, Wiss. Veröff. Siemens Werkstoff-Sonderheft **1940**, 372.

[4]) W. Herrmann, Wiss. Veröff. Siemens Werkstoff-Sonderheft **1940**, 188, mit ausführlichem Literaturverzeichnis.

chemischen Methoden studiert worden. In der vorliegenden Arbeit soll aus kombinierten übermikroskopischen und elektroneninterferometrischen Versuchen ein Beitrag zu der Frage des Verhaltens dieser Aluminiumoxydschichten gegeben und eine genaue Bestimmung der Gitterkonstante durchgeführt werden.

Der erste Teil der Arbeit befaßt sich mit den Veränderungen, die elektrolytisch erzeugte Aluminiumoxydfilme beim Erwärmen bis 900° C erfahren. Im zweiten Teil werden Umwandlungen in Schichten besprochen, die durch intensive Bestrahlung mit schnellen Elektronen hervorgerufen worden sind.

1. Über das Verhalten elektrolytisch hergestellter Aluminiumoxydfilme bei Temperaturen bis 900° C.

Wir benutzten bei unseren Versuchen Aluminiumoxydschichten, die auf einer aufgedampften Aluminiumschicht durch anodische Oxydation im Bad einer organischen Säure erzeugt und in bekannter Weise[5]) vom Unterlagemetall abgelöst worden waren. Vor der Untersuchung wurden die abgehobenen Folien sorgfältig in verdünnter Salzsäure von anhaftenden Metallresten befreit. Die Dicke der Oxydfilme ließ sich variieren und lag bei unseren Versuchen zwischen 200 und 400 Å.

Unter normalen Bedingungen zeigen derartige Folien selbst bei stärkster Vergrößerung im Übermikroskop keine auffällige Eigenstruktur (Fig. 1). (Wir benutzen hier und im folgenden absichtlich Filme mit einem Riß, um den Unterschied gegen eine Stelle ohne Materie zeigen zu können.) Die Elektroneninterferenzaufnahme (Fig. 2) dieser Folie läßt, wie auch bereits von anderen Autoren hervorgehoben, nur einige breite, verwaschene Ringe erkennen, die jedoch bestimmten Interferenzen eines kubisch flächenzentrierten Gitters von Aluminiumoxyd (γAl_2O_3) zugeordnet werden können, wie auf späteren Aufnahmen noch näher gezeigt werden soll.

An der Stelle, an der bei gut auskristallisiertem γ-Al_2O_3 der sehr intensive (311) Reflex auftritt (siehe Tab. I), ist jedoch hier kein diffuser Ring zu sehen, sondern gerade ein starker Intensitätsabfall. Auch E. J. W. Verwey[6]) hat festgestellt, daß bei bestimmten elektrolytisch hergestellten Aluminiumoxyden der normalerweise so intensive (311) und ein weiterer schwacher Reflex fehlen und hat diesem Oxyd deshalb einen

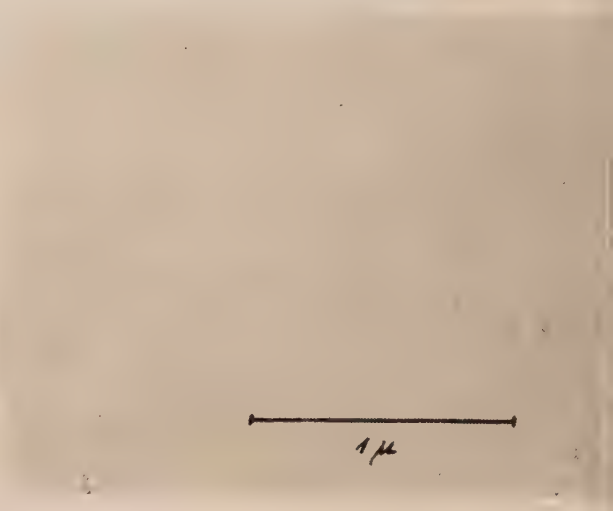


Fig. 1. Strukturloser Aluminiumoxydfilm. 200 Å dick. El.-optisch 35000:1 (B 3893/41).

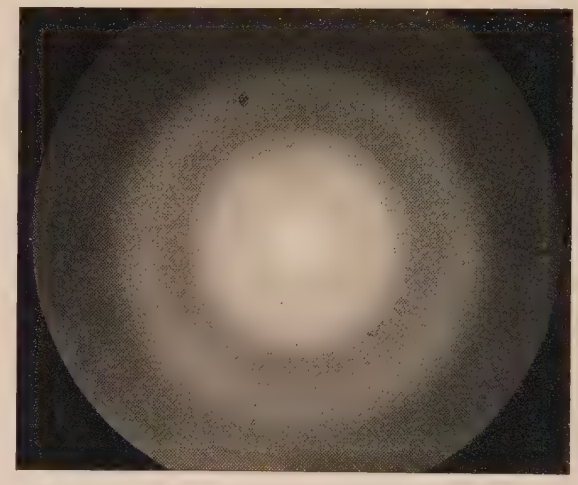


Fig. 2.
Beugungsbild der Aluminiumoxydfolie (B 3859/41).

besonderen Namen — γ'-Al_2O_3 — gegeben. Er hebt hervor, daß diese Modifikation mit dem normalen γ-Al_2O_3 zwar nahe verwandt, aber nicht völlig identisch ist. Bei γ'-Al_2O_3 sollen nach Verwey die Leerstellen rein statistisch verteilt sein, während beim eigentlichen γ-Al_2O_3 eine gewisse Regelmäßigkeit bezüglich der Verteilung dieser Leerstellen besteht. Danach haben wir es also auch hier mit γ'-Al_2O_3 in kolloidaler — oft auch als äußerst feinkristallin bezeichneter — Form zu tun.

Mehrstündiges Erwärmen dieser kolloiden Aluminiumoxydschichten an Luft wie im Vakuum bis 600° C läßt auf der Beugungs- und übermikroskopischen Aufnahme keine Veränderung

[5]) U. R. Evans, Korrosion, Passivität und Oberflächenschutz von Metallen (Berlin 1939), 55 u. f.
[6]) E. J. W. Verwey, Z. Kristallogr. **91**, 317 (1935).

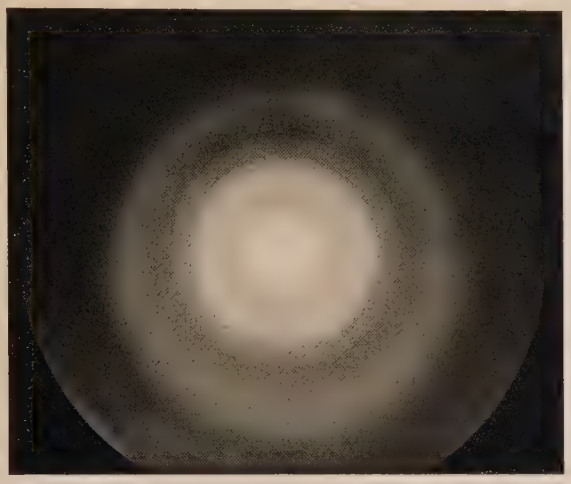


Fig. 3. Aluminiumoxydschicht 1 Stunde auf 650° C erwärmt. (B 3861/41).

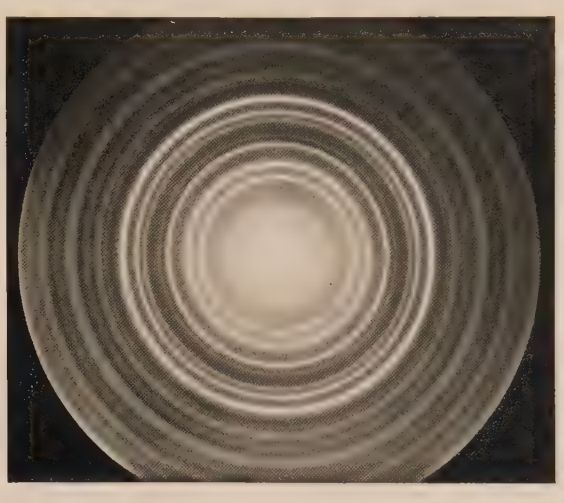


Fig. 5. Aluminiumoxydschicht 1 Stunde auf 700° C erwärmt. (B 3869/41).

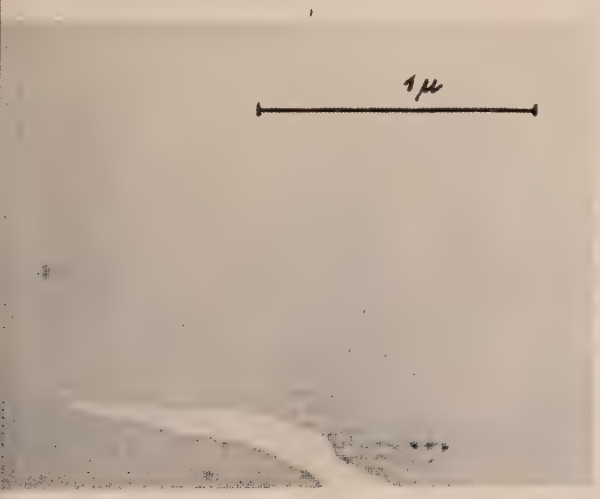


Fig. 4. Übermikroskopbild der auf 650° C erwärmten Schicht. El.-optisch 37000:1 (B 4043/41).

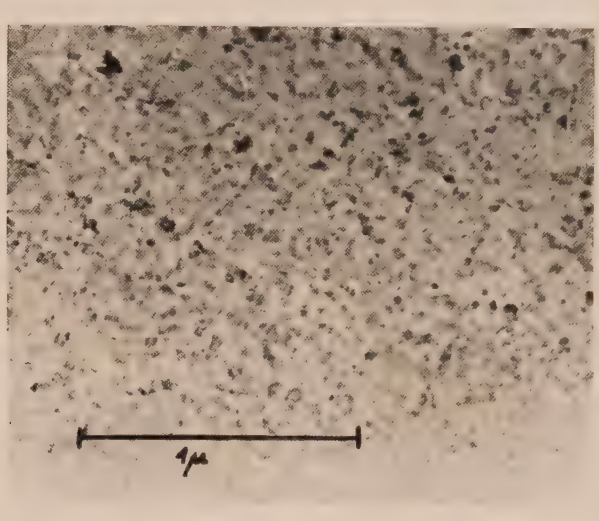


Fig. 6. Übermikroskopbild der auf 700° C erwärmten Schicht. El.-optisch 37000:1 (B 4042/41).

erkennen. Erst bei 650° C zeigen sich auf dem Interferenzbild in den diffusen Ringen schwach einige scharfe Beugungsringe (Fig. 3). In der im wesentlichen noch kolloiden Schicht haben sich also durch das Tempern einzelne größere Kristalle herausgebildet. Man sieht deutlich, daß die von ihnen herstammenden scharfen Reflexe mit den diffusen Ringen der kolloiden Grundmasse zusammenfallen. Auch der (311) Ring tritt hier noch nicht hervor. Auf der übermikroskopischen Aufnahme ist noch keine wesentliche Veränderung festzustellen (Fig. 4). Nach einer Behandlung bei 650° C sind derartige Schichten also noch ohne weiteres als Trägerfolien für Interferenzversuche und übermikroskopische Zwecke verwendbar.

Bei längerem Erwärmen auf Temperaturen von 700° C an aufwärts tritt eine starke Sammelkristallisation in den Aluminiumoxydfolien deutlich in Erscheinung. Das Beugungsbild einer eine Stunde bei 700° C geglühten Schicht zeigt bereits wohl ausgebildete Beugungsdiagramme mit einer großen Anzahl von Ringen, die alle einem kubisch flächenzentrierten Gitter von Al_2O_3 zugeordnet werden können (Fig. 5). Wir wollen diese Modifikation auch weiterhin als γ-Al_2O_3 bezeichnen, obwohl die an solchen Schichten ermittelten Gitterkonstanten, wie weiter unten gezeigt wird, erheblich größer als alle bisher bekannten Werte sind. Auch der (311) Reflex gehört hier schon zu den intensivsten Interferenzen. Auf dem über-

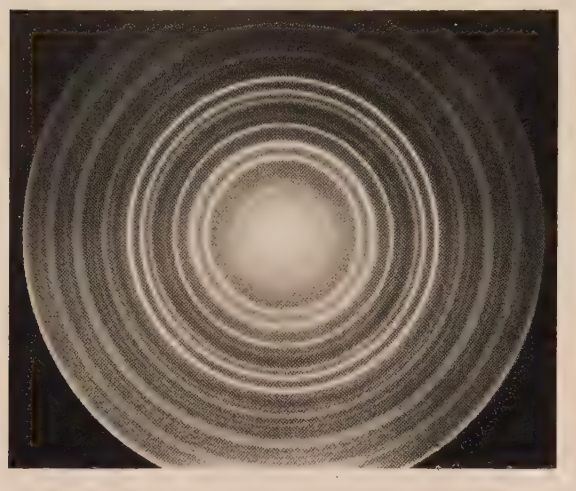


Fig. 7. Aluminiumoxydschicht 45 Minuten auf 800° C erwärmt. (B 3872/41).

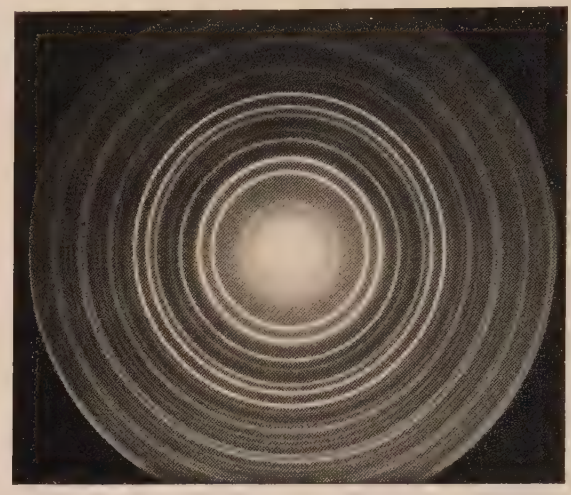


Fig. 9. Aluminiumoxydschicht 45 Minuten auf 900° C erwärmt. (B 3874/41).

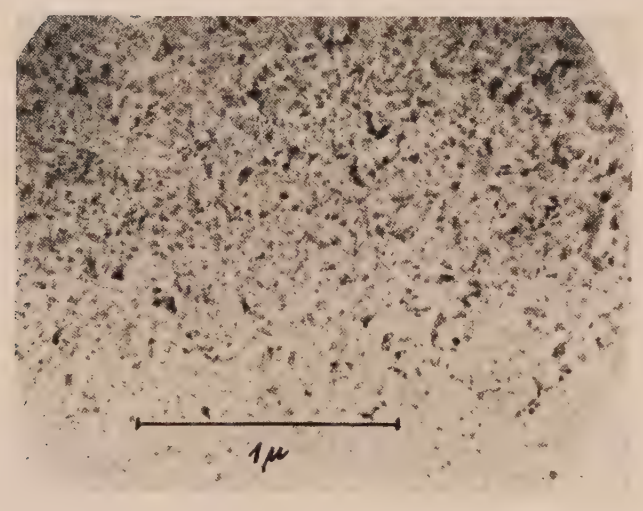


Fig. 8. Übermikroskopbild der auf 800° C erwärmten Schicht. El.-optisch 35000:1 (B 3886/41).

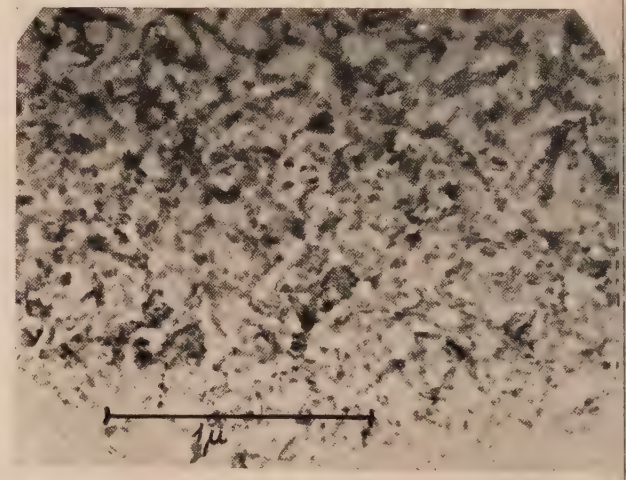


Fig. 10. Übermikroskopbild der auf 900° C erwärmten Schicht. El.-optisch 35000:1 (B 3885/41).

mikroskopischen Bild einer solchen Folie sind viele einzelne Kristalle zu sehen, die keine einheitliche Größe haben (Fig. 6). Es müssen jedoch in dieser Schicht neben den deutlich zu erkennenden größeren Kristallen noch eine große Zahl feinster Kristallite vorhanden sein, da die Beugungsringe verbreitert sind.

Mit zunehmender Glühtemperatur werden die Interferenzen schärfer, d. h. die feinen Kristallite verschwinden mehr und mehr. Auf den übermikroskopischen Aufnahmen ist zu sehen, daß die größeren Kristallite weiter anwachsen. Die Fig. 7 und 8 zeigen die Beugungs- und übermikroskopische Aufnahme eines 45 Minuten auf 800° C erwärmten Filmes und die Fig. 9 und 10 die entsprechenden Aufnahmen einer 45 Minuten bei 900° C geglühten Aluminiumoxydschicht.

Die gefundenen Ergebnisse über das Auskristallisieren stehen in gutem Einklang mit den Untersuchungen anderer Autoren. E. Belwe[7]) erhält ebenfalls bei Elektroneninterferenzversuchen an elektrolytisch erzeugtem Aluminiumoxyd zunächst nur zwei verwaschene Ringe und nach kurzem Glühen in der Leuchtgasflamme scharfe Interferenzen des γ-Al_2O_3, dabei dürften die Temperaturen etwa 800° C betragen haben. E. Schmidt und G. Wassermann[8]) und A.

[7]) E. Belwe, Z. Physik **100**, 192 (1936).
[8]) E. Schmid und G. Wassermann, VAW.-Hausztg. Aluminium **4**, 100 (1932).

Roth[9]) fanden bei Versuchen mit Röntgenstrahlen ähnliche Resultate. Eine Umwandlung in α-Al_2O_3 tritt bei unseren Temperversuchen bis 900° C nicht auf. Sie ist nach den ausführlichen Untersuchungen von W. Biltz, A. Lemke und K. Meisel[10]) auch erst bei höheren Temperaturen zu erwarten.

Interessant ist ein Vergleich der hier beschriebenen elektrolytisch erzeugten Aluminiumoxydfilme mit den an Luft bei verschiedenen Temperaturen auf Aluminium sich ausbildenden oxydischen Oberflächenschichten. Frühere Untersuchungen[11]) an aufgedampften Aluminiumschichten haben gezeigt, daß die unter normalen Bedingungen an Luft auf Aluminium wachsende Oberflächenschicht weitgehend amorphen Charakter hat und daß ihre Dicke nach einem Monat einen Grenzwert von etwa 70 bis 90 Å erreicht. Ein Weiterwachsen dieser Schicht tritt erst bei Temperaturen von über 400° C auf. Die bei 450° C auf Aluminium entstandenen Oxydfilme geben aber bereits wohl ausgebildete Diagramme von γ-Al_2O_3 (Fig. 11), während elektrolytisch erzeugtes und vom Grundmetall abgelöstes Aluminiumoxyd auch nach zweitägigem Glühen bei 450° C nur die breiten, verwaschenen Interferenzen erkennen läßt.

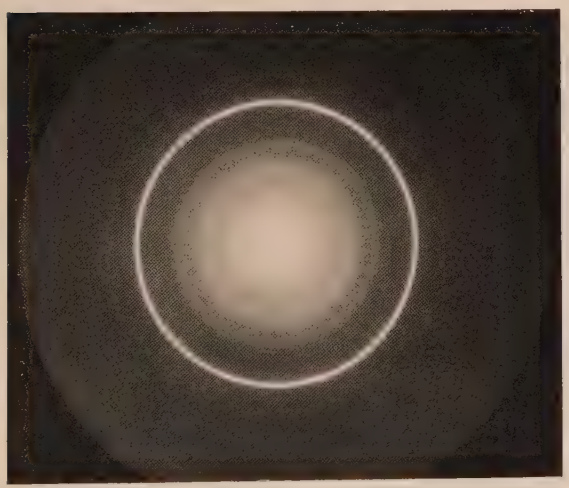


Fig. 11. Beugungsbild einer bei 450° C auf Aluminium gewachsenen und von der Unterlage abgelösten Oxydschicht (B 3563/40).

[9]) A. Roth, Z. anorg. allg. Chem. **244**, 48 (1940).

[10]) W. Biltz, A. Lemke und K. Meisel, Z. anorg. allg. Chem. **186**, 373 (1930).

[11]) G. Haß, Ann. d. Phys. **31**, 245 (1938). Neuere Ergebnisse: Vortrag Haß, Gauverein Ostland der Dtsch. Physikalischen Gesellschaft Danzig am 20. 2. 1941.

Die Gitterkonstante von γ-Al_2O_3 ist verschiedentlich mittels Röntgen- und Elektronenstrahlen bestimmt worden. Die aus Röntgenaufnahmen ermittelten Werte liegen jedoch fast durchweg höher als die aus Elektroneninterferenzversuchen gemachten Angaben. Wir haben deshalb nochmals eine genaue Ausmessung unserer Aufnahmen mit Hilfe von Blattgold als Eichsubstanz durchgeführt.

Zahlreiche Kontrollaufnahmen ergaben, daß die Spannung an den von uns benutzten Übermikroskopen infolge der eingebauten Spannungsgleichhalter auch über längere Zeit extrem konstant gehalten werden konnte, so daß mit Hilfe von Vergleichsaufnahmen eine sehr genaue Auswertung der Interferenzbilder möglich ist.

Für das bei höheren Temperaturen auf Aluminium sich ausbildende γ-Al_2O_3 ergaben unsere Messungen die Gitterkonstante zu 7,90 $\pm$ 0,02 Å in guter Übereinstimmung mit dem aus Röntgenstrahlen ermittelten Wert[12]). Auch die Linienstärken stimmen ungefähr mit den anderer Autoren an chemisch erzeugtem γ-Al_2O_3 überein.

Die Auswertung der besonders scharfen und linienreichen Aufnahmen von elektrolytisch erzeugtem und bei 900° C getemperten Aluminiumoxydschichten ist in Tabelle I zusammengestellt. An einer Vergrößerung von Fig. 9 sind die Indizierungen vorgenommen und die Linienstärken geschätzt. (Sehr stark, stark, mittel, schwach, sehr schwach.) Der Wert von

$$A_{Al_2O_3} = \frac{\text{Ringdurchmesser}}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$$

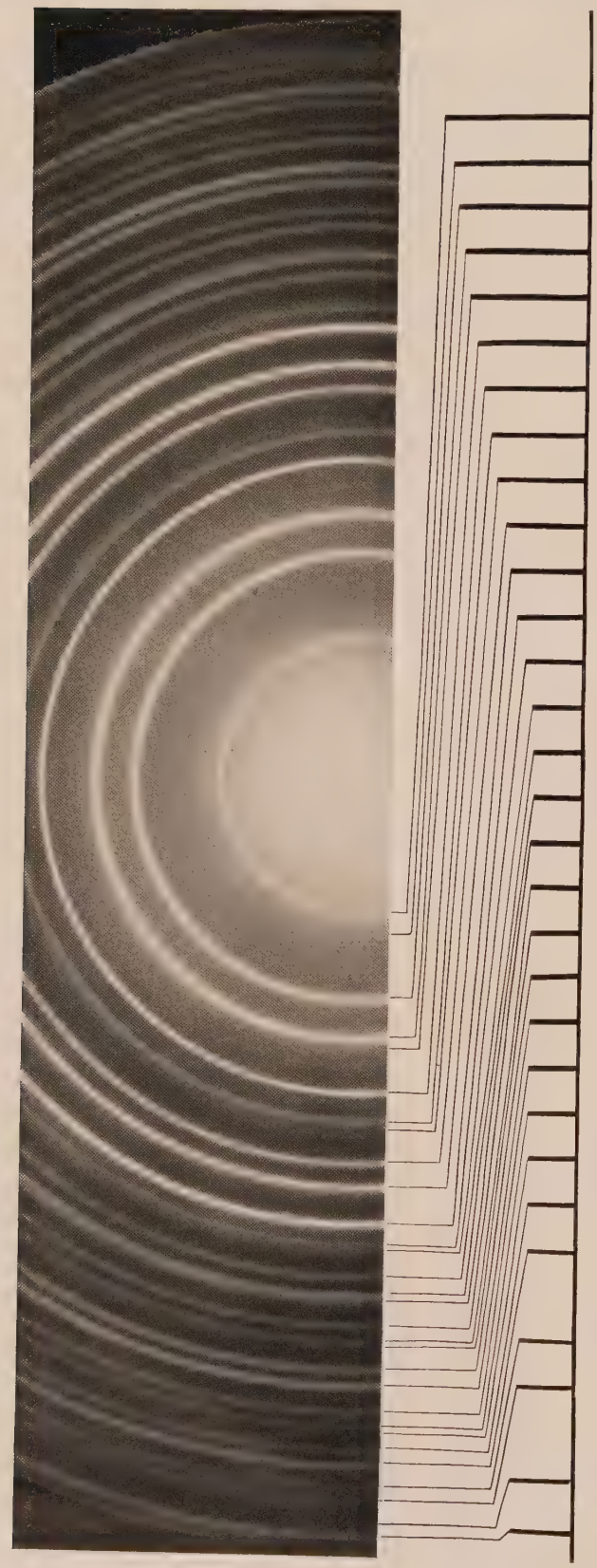
ist im Mittel gleich 7,01. Eine bei gleicher Spannung an Blattgold durchgeführte Messung ergab für A_{Au} einen Mittelwert von 13,87. Wir nehmen die Gitterkonstante von Blattgold zu 4,07 Å an und errechnen somit für unser Aluminiumoxyd eine Gitterkonstante von

$$a = 8{,}06 \pm 0{,}02 \text{ Å}.$$

Die Gitterkonstante dieses Aluminiumoxydes ist also weit außerhalb der Fehlergrenzen größer als alle bisher bekannten Werte für chemisch oder elektrolytisch hergestelltes γ-Al_2O_3. Auch die Linienstärken weichen teilweise erheblich von diesen ab. Eine genauere Untersuchung dieser Erscheinungen soll in einer späteren Arbeit durchgeführt werden.

[12]) W. C. Burgers, A. Claasen und J. Zernike, Z. Physik **74**, 593 (1932); R. Brill Z. Kristallogr. **85**, 323 (1932) u. a.

Tabelle I. Auswertung des Elektroneninterferenzdiagramms einer elektrolytisch erzeugten und bei 900° C getemperten Aluminiumoxydfolie (Vergrößerung von Fig. 9).



$h^2+k^2+l^2$	$h\ k\ l$	Intensität geschätzt	$A_{Al_2O_3}=\frac{\text{Ringdurchm.}}{\sqrt{h^2+k^2+l^2}}$
3	1 1 1	mittel	7,04
4	2 0 0	s. schw.	7,02
8	2 2 0	s. stark	7,01
11	3 1 1	s. stark	7,01
12	2 2 2	s. schw.	—
16	4 0 0	stark	7,02
19	3 3 1	mittel	7,00
20	4 2 0	s. schw.	—
24	4 2 2	stark	7,00
27	{ 3 3 3 / 5 1 1 }	stark	7,00
32	4 4 0	s. stark	7,02
35	5 3 1	s. schw.	—
36	{ 6 0 0 / 2 4 4 }	s. schw.	—
40	6 2 0	schwach	7,02
43	5 3 3	mittel	7,01
44	6 2 2	schwach	7,02
48	4 4 4	schwach	7,00
51	{ 5 5 1 / 7 1 1 }	s. schw.	—
52	6 4 0	s. schw.	—
56	6 4 2	mittel	7,00
59	{ 5 5 3 / 7 3 1 }	mittel	7,01
64	8 0 0	schwach	7,01
67	7 3 3	s. schw.	—
68	{ 6 4 4 / 8 2 0 }	s. schw.	—
72	{ 6 6 0 / 8 2 2 }	schwach	7,00
75	{ 5 5 5 / 7 5 1 }	mittel	7,01
76	6 6 2	s. schw.	vom vorigen Ring nicht zu trennen
80	8 4 0	schwach	7,01
83	{ 7 5 3 / 9 1 1 }	s. schw.	—
84	8 4 2	s. schw.	vom vorigen Ring nicht zu trennen
88	6 6 4	s. schw.	—
91	9 3 1	schwach	—

2. Über das Verhalten dünner Aluminiumoxydschichten bei sehr intensiver Elektronenbestrahlung im Übermikroskop.

Ähnliche Veränderungen im Aufbau und im Aussehen der Aluminiumoxydfolien, wie sie durch Tempern bei hohen Temperaturen auftreten, lassen sich im Übermikroskop bei sehr intensiver Bestrahlung mit schnellen Elektronen beobachten. Dabei ist zu erwähnen, daß die Belastungen, die zu solchen Veränderungen führen, im allgemeinen wesentlich höher liegen, als sie bei Elektroneninterferenzversuchen und übermikroskopischen Untersuchungen gebräuchlich sind. Die Geschwindigkeit der zur Abbildung und zur starken Bestrahlung benutzten Elektronen lag zwischen 70 KV und 80 KV. Die durch starke Bestrahlung hervorgerufenen Veränderungen waren teilweise nur lokaler Art. Genaue Angaben über die zu diesen Erwärmungen führenden Stromdichten sollen in einer späteren Arbeit gemacht werden; wir wollen hier zunächst nur einige interessante Erscheinungen zeigen und beschreiben. Da die Temperaturen bekannt sind, bei denen bestimmte Veränderungen der Aluminiumoxydschicht vor sich gehen, kann man Rückschlüsse auf die bei der starken Elektronenbestrahlung auftretenden lokalen Erwärmungen ziehen.

Eine normale Folie, die zunächst keine wesentliche Eigenstruktur zeigte (Fig. 1 und Fig. 2) läßt bei starker Elektronenbestrahlung in wenigen Sekunden viele einzelne Kristalle erkennen, die wie die bei über 700° C getemperten Folien wohl ausgebildete Diagramme von γ-Al_2O_3 liefern

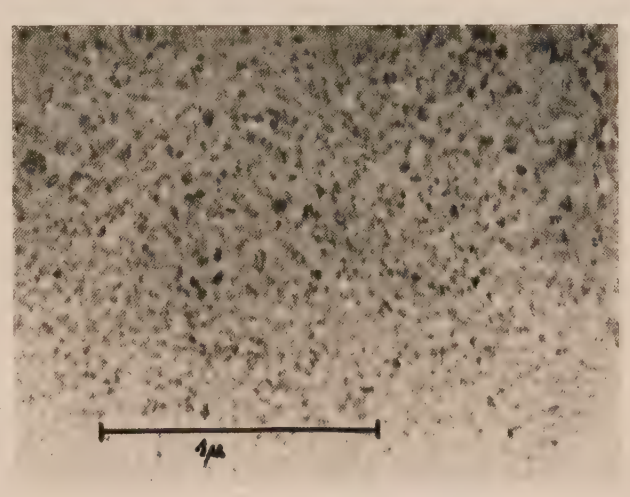


Fig. 13. Übermikroskopische Aufnahme der stark bestrahlten Folie. El.-optisch 37000:1 (vorher Fig. 1) (B 4036/41).

(Fig. 12 und 13). Mit noch stärkerer Bestrahlung kann man erreichen, daß sich die vielen einzelnen Kristalle von γ-Al_2O_3 in einige größere Kristallblättchen von α-Al_2O_3 umwandeln. Da die zu solchen Umwandlungen führenden Temperaturen bei über 1000° C liegen, müssen auch bei unseren Versuchen lokale Erwärmungen von dieser Größenordnung aufgetreten sein. Das Beugungsbild einer solchen Schicht zeigt viele einzelne Interferenzpunkte, die von den wenigen großen α-Al_2O_3-Kristallen stammen und schwach ausgezogene Interferenzringe, die dem restlichen γ-Al_2O_3 zuzuordnen sind (Fig. 14).

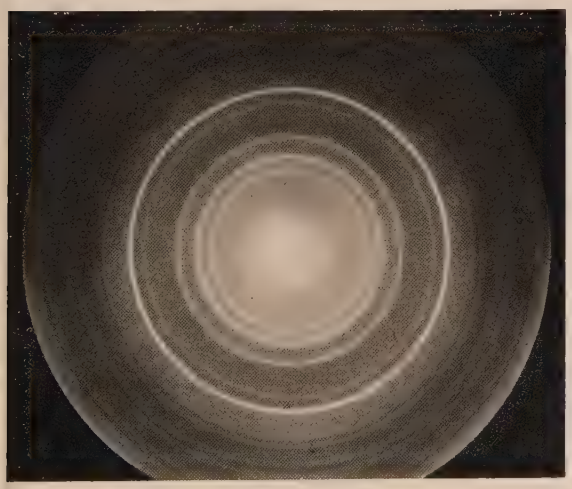


Fig. 12. Beugungsbild einer Aluminiumoxydfolie nach starker Elektronenbestrahlung. (Das Beugungsbild vor dieser starken Bestrahlung zeigt Fig. 2.) (B 4118/41.)

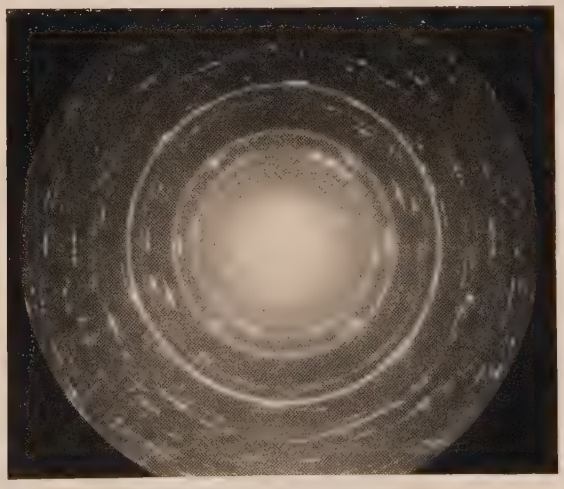


Fig. 14. Beugungsbild einer durch sehr intensive Elektronenbestrahlung zum größten Teil in α-Al_2O_3 umgewandelten Aluminiumoxydfolie (B 4119/41).

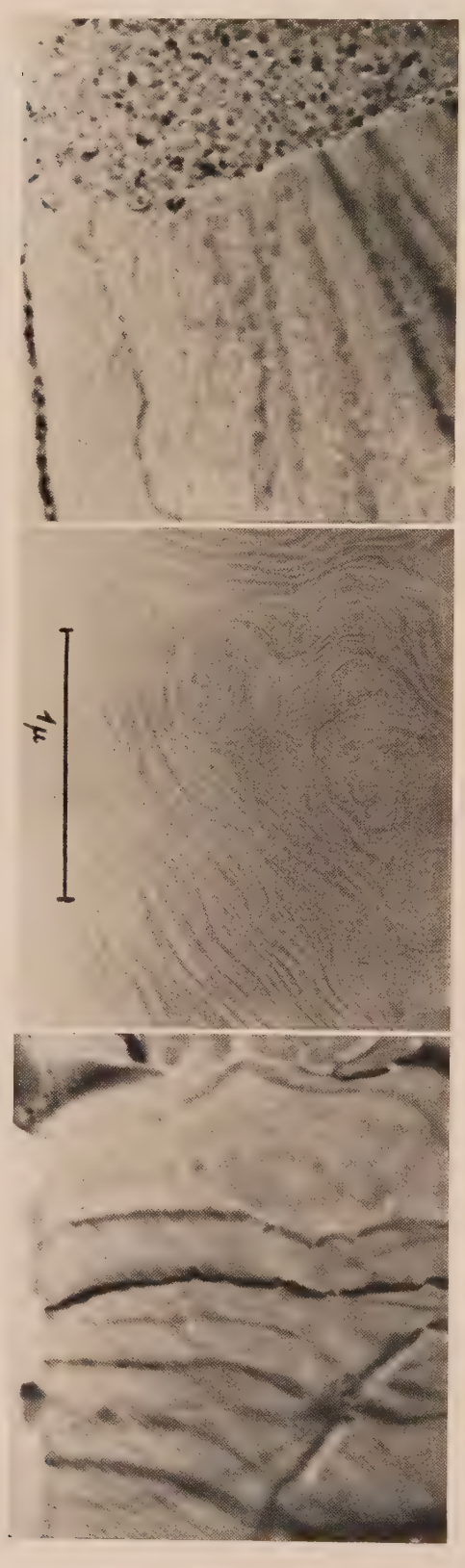


Fig. 15. Aluminiumoxydfolie, die infolge sehr intensiver Elektronenbestrahlung umkristallisiert und umgewandelt ist. El.-optisch 37000:1 (B 4038/41; B 4039/41; B 4040/41).

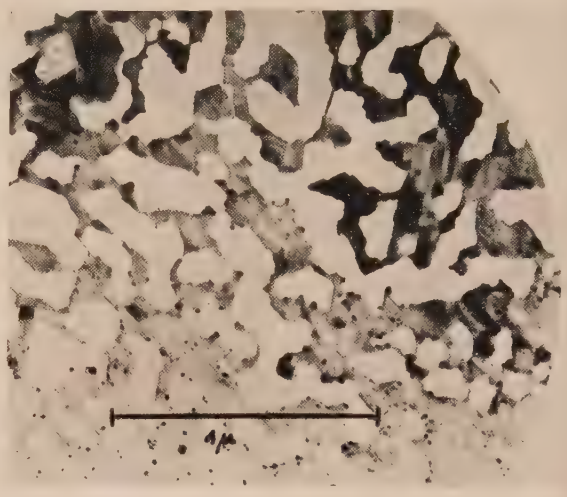


Fig. 16. Aluminiumoxydfolie, die infolge sehr intensiver Elektronenbestrahlung umkristallisiert und eingerissen ist. El.-optisch 35000:1 (B 4144/41).

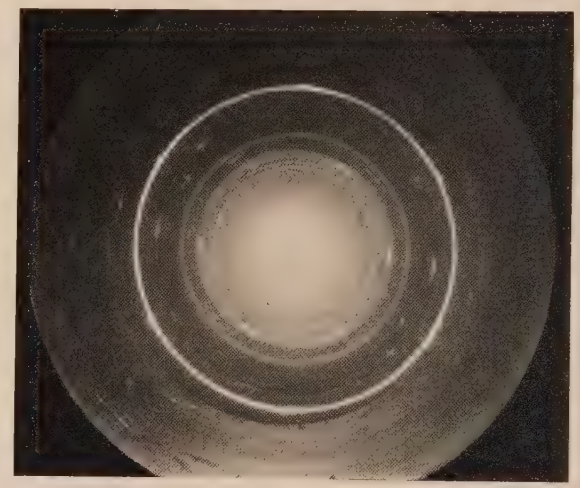


Fig. 17. Beugungsbild einer infolge eines Durchschlages im Elektronenrohr umkristallisierten Aluminiumoxydfolie. Das Beugungsbild vor dem Durchschlag zeigt Fig. 2 (B 4123/41).

Die übermikroskopische Abbildung der besonders hoch belasteten Aluminiumoxydfolie läßt deutlich große einheitliche Kristallblättchen erkennen (Fig. 15, Aufnahmen von verschiedenen Teilen derselben Folie). Die auf der Aufnahme deutlich hervortretenden Streifen sind anscheinend durch Falten in der Folie verursacht worden. Der obere Teil der Figur zeigt eine Stelle, die wahrscheinlich weniger intensiv bestrahlt worden ist, so daß die anfangs überall vorhandenen kleinen γ-Al_2O_3-Kristalle hier unverändert geblieben sind.

Oft zerreißen die Schichten auch bei sehr intensiver Bestrahlung. Am Rande des Risses

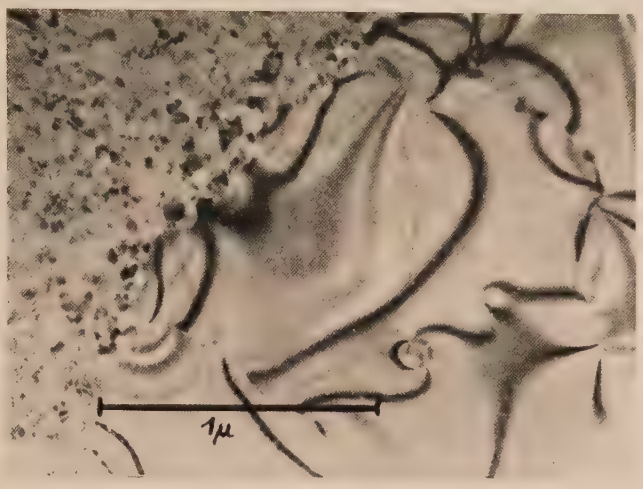


Fig. 18. Übermikroskopbild der beim Durchschlag umkristallisierten Folie. El.-optisch 37000:1. Das Aussehen vor dem Durchschlag zeigt Fig. 1 (B4051/41).

sind dann meist viele gleichorientierte Kristalle zu sehen, die durch äußerst dünne Fäden miteinander verbunden sind (Fig. 16).

Hohe Elektronenstrahlintensitäten, die zu den eben beschriebenen Kristallisations- und Umwandlungsvorgängen führen, können beim Arbeiten mit hohen Spannungen auch unbeabsichtigt bei einer gelegentlichen Gasentladung im Elektronenrohr auftreten. Fig. 17 und 18 zeigen z. B. die Aufnahmen einer Aluminiumoxydschicht, die zunächst das in Fig. 1 und 2 wiedergegebene Aussehen hatte, sich aber dann bei einem solchen Stromstoß im Übermikroskop vollkommen umkristallisierte und zu einem großen Teil in α-Al_2O_3 umwandelte.

Zusammenfassung.

Mit Hilfe von Elektroneninterferenzen und übermikroskopischen Aufnahmen wurden eingehende Untersuchungen über den Aufbau dünner elektrolytisch hergestellter und bei verschiedenen Temperaturen behandelter Aluminiumoxydschichten durchgeführt. Dabei hat sich gezeigt, daß solche Folien bis zu Temperaturen von 650° C als weitgehend strukturlose Träger für Interferenz- und Übermikroskopaufnahmen zu verwenden sind, da sie kolloid aufgebaut sind und ein einstündiges Tempern bis zu Temperaturen von 650° C keine wesentliche Veränderung in ihrem Aussehen hervorruft. Einstündiges Glühen bei 700° C, 800° C und 900° C führt zu starker Sammelkristallisation in den Schichten. Das Beugungsbild solcher hochgetemperter Folien zeigt viele scharfe Interferenzen, die alle einem kubisch flächenzentrierten Gitter von Aluminiumoxyd zuzuordnen sind. Auf den übermikroskopischen Aufnahmen sind viele einzelne Kristalle zu erkennen, die mit steigender Glühtemperatur wachsen. Die Gitterkonstante unseres kubisch flächenzentrierten Aluminiumoxydes ergibt sich zu 8,06 Å, während sie für normales, bei höheren Temperaturen auf Aluminium gewachsenes γ-Al_2O_3 von uns in Übereinstimmung mit anderen Autoren zu 7,90 Å ermittelt wurde. Eine Umwandlung in α-Al_2O_3 konnte bei einstündigem Erwärmen bis 900° C nicht beobachtet werden.

Durch sehr intensive Bestrahlung im Übermikroskop mit schnellen Elektronen, die weit über die normalen Stromstärken hinausgeht, kann eine so starke lokale Erwärmung hervorgerufen werden, daß nicht nur die auch beim Tempern auf über 700° C beobachtete Sammelkristallisation, sondern eine weitgehende Umwandlung von γ-Al_2O_3 in α-Al_2O_3 stattfindet.

* * *

Der „Deutschen Forschungsgemeinschaft" danken wir für die Unterstützung der vorliegenden Untersuchung.

Aus dem Forschungsinstitut des Zellwolle- und Kunstseide-Rings G. m. b. H. Berlin-Zehlendorf (Direktor: Dr. E. Franz) und der Physikalisch-Chemischen Abteilung des Mineralogischen Instituts der Universität Leipzig (Direktor: Prof. Dr. E. Schiebold).

Beitrag zur Deutung übermikroskopischer Aufnahmen von Faserpräparaten.

Von E. Franz, L. Wallner und E. Schiebold.

(Eingegangen am 2. September 1941)

Die Deutung übermikroskopischer Aufnahmen von Faserpräparaten wird im allgemeinen nicht nur Kentnnis einer Beziehung zwischen der Kopienschwärzungs-Verteilung und Massendickenverteilung des Präparates verlangen, sondern auch die Kenntnis folgender Einflüsse:

1. Wie hat ein Präparationsvorgang, welcher mit der Faser vorgenommen wurde, die Massendickenverteilung des Faserobjektes beeinflußt?

2. Welche Veränderungen hat das entsprechend präparierte Faserobjekt unter dem Einfluß der Elektronenbestrahlung selbst erlitten und gegebenenfalls in welchem Stadium der Veränderungen wurde die Aufnahme gemacht?

Die Berücksichtigung dieser beiden Einflüsse wird zu einer Deutung der übermikroskopischen Bilder von Fasern führen, die wesentlich von der bisher gegebenen[1, 2, 3, 4]) abweicht.

Der Schneidvorgang als der wichtigste präparative Eingriff führt keineswegs zu ideal ebenen Schnitten, sondern es entsteht eine Art Gebirge.

Zum Nachweis dieser Tatsache wurden Viskosefilme von 20 μ Dicke hergestellt, und aus diesen, nach Einbettung in Paraffin, Streifen von 300 μ Breite mit dem Mikrotom geschnitten und derart über eine Objektträgerblende geklebt, daß bei lichtmikroskopischer Beobachtung gerade die Kontur der idealen Schnittebene mit einem Blendendurchmesser zusammenfiel.

Wir möchten nicht verfehlen, dem Herrn Dr. med. H. Ruska vom Laboratorium für Übermikroskopie der Siemens und Halske A. G. für die Gelegenheit zu danken, die hier gezeigten Aufnahmen, welche nur einen Teil einer ganzen Versuchsreihe darstellen, in ihrem Laboratorium machen zu können.

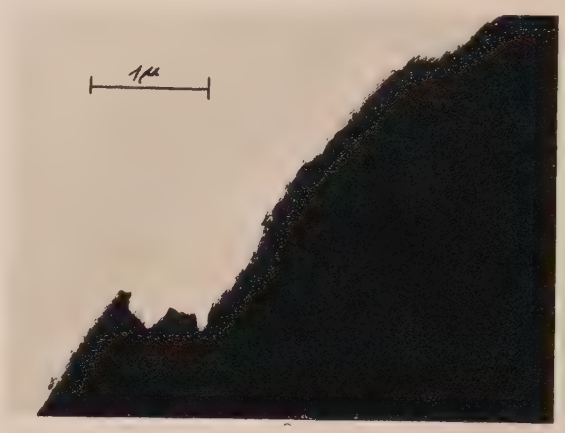


Fig. 1. Übermikroskopische Aufnahme der Kontur einer Schnittebene eines Viskosefilmes.

Wie aus Fig. 1 ersichtlich, ist nach dem übermikroskopischen Bild die Kontur der Schnittebene keine Gerade. Es liegt demnach nahe, nicht mehr von einer Schnittebene, sondern von einem „Schnittgebirge" zu sprechen.

Auf die Mikrotomschnitte von Fasern übertragen heißt das, daß diese auf beiden Seiten ebenfalls nicht durch eine ideale Ebene, sondern durch Schnittgebirge begrenzt sind, eine Annahme, die ganz in Übereinstimmung mit den sonstigen Anschauungen über die Vorgänge beim Schneiden von Fasern steht.

Nun könnte man bei beiderseitigen Unebenheiten eines Fasermikrotomschnittes schon übermikroskopische Bilder erwarten, welche einen ziemlich unregelmäßigen Schwärzungsverlauf mit allerdings mehr allmählichen Übergängen von hell zu dunkel aufweisen. Die damals von H. Ruska veröffentlichten Aufnahmen zeigen jedoch meist ziemlich schroffe Übergänge von den dunklen Partien der Kopie zu den hellen, wobei die hellen Partien annähernd kreis- und ellipsenförmige Formen haben. Das läßt sich mit Unebenheiten allein nicht gut erklären. Es muß also die zweite Frage, die die Veränderungen der Faserpräparate unter dem Einfluß der Elektronenbestrahlung betreffen, ebenfalls eine Rolle spielen.

---

[1]) H. Ruska, Kolloid-Z. **92**, 276 (1940).

[2]) H. Ruska und M. Kretschmer, Kolloid-Z. **93**, 165 (1940).

[3]) H. Zahn, Melliands Textilber. **21**, 505 (1940).

[4]) Franz machte anläßlich der Tagung des Vereins der Zellstoff- und Papierchemiker am 6. Dezember 1940 in München schon Bedenken gegen die bisherigen Aufnahmen geltend. (Siehe Cellulosechemie **2**, 42, 1941.)

Um diesen Einfluß näher zu untersuchen, wurde ein 5—10 μ dicker Viskosefilm über die Objektträgerblende geklebt und im Elektronenmikroskop durchstrahlt. Am Beginn der Bestrahlung zeigte sich nur eine geringe gleichmäßige Helligkeit am Fluoreszenzschirm, da der Film zu dick war, um genügend ungestreute Elektronen durchzulassen. Nach einer gewissen Bestrahlungsdauer bildete sich jedoch unter sichtbaren Veränderungen schließlich eine blasige Struktur aus (Fig. 2), ähnlich wie bei den ersten, von H. Ruska veröffentlichten Aufnahmen von Fasermikrotomschnitten. Nach Erreichen dieses Zustandes veränderte sich das Bild nicht mehr wesentlich.

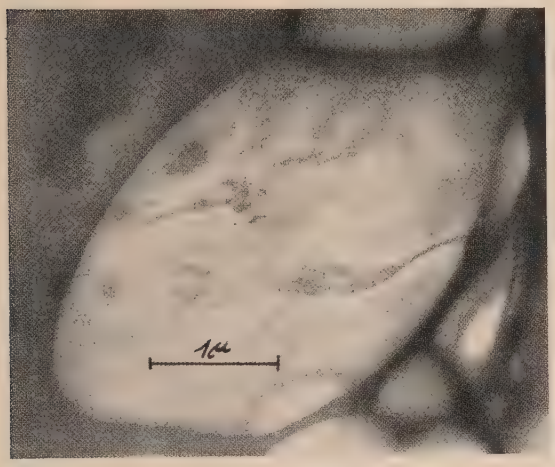


Fig. 2. Übermikroskopisches Durchstrahlungsbild eines 5–10 μ dicken Viskosefilmes im durch Elektronenbombardement teilweise zersetzten Zustand.

Eine anschließende Betrachtung des durchstrahlten Filmes im Lichtmikroskop ließ nach der dunklen Färbung vermuten, daß der Film bereits weitgehend zersetzt, wahrscheinlich verkohlt war. So folgt, daß sich die blasige Struktur erst unter dem Einfluß der Elektronenbestrahlung ausbildet, und die in diesem Zustand aufgenommenen übermikroskopischen Bilder nicht den unveränderten Zustand des Präparates darstellen[5]).

Man wird das Entstehen dieser typischen Formen von Hohlräumen bei Filmen und Fasermikrotomschnitten einfach durch die Annahme erklären, daß Gaseinschlüsse oder Einschlüsse eines noch in der Faser vorhandenen Quellmittels bei der Bestrahlung zusammen mit der Wirkung des Evakuierens unter Vergrößerung des Volumens als Gasblasen entstehen, und so an den Stellen, an denen derartige Volumenvergrößerungen stattfinden, auch die Durchstrahlungsdicke abnimmt.

Nur bei Berücksichtigung all dieser Umstände ist es möglich, mit übermikroskopischen Aufnahmen Neues über die Struktur von Fasern und Filmen zu erfahren. Es zeigt sich also, daß die Möglichkeiten der übermikroskopischen Strukturaufklärung an Fasern auf das engste mit der Entwicklung von geeigneten Präparationsverfahren zusammenhängt.

Im Zusammenhang mit der Darstellung anderer Fragen werden wir auf die skizzierten Ergebnisse an anderer Stelle nochmals zurückkommen.

[5]) Nach Abschluß unserer Arbeiten erhalten wir Kenntnis von ähnlichen Ergebnissen Mahl's, siehe Kolloid-Z. **96**, 7 (1941).

Aus dem Institut für theoretische Hüttenkunde und physikalische Chemie der Technischen Hochschule Aachen; Vierjahresplan-Institut.

Rückfederung und Doppelbrechung an gewalztem Polystyrol.

Von Ernst Jenckel und Franz Nagel (Aachen).

(Eingegangen am 1. August 1941)

Um sich ein Bild von der Beweglichkeit der Moleküle eines hochmolekularen glasigen Stoffes in Abhängigkeit von der Temperatur zu machen, stehen verschiedene Methoden zur Verfügung. Es kommen hierfür in Betracht: die Einfriertemperatur, die Geschwindigkeit der Volumennachwirkung, die Viskosität, die Geschwindigkeit der elastischen Nachwirkung, die elastische Rückfederung und die Geschwindigkeit der Abnahme der Doppelbrechung an mechanisch verformten Stücken. Die beiden letzten Verfahren wurden in dieser Arbeit an einigen Polystyrolproben mit verschiedenen Molekulargewichten angewandt.

Die Beobachtung, daß verformte Hochmolekulare mit steigender Temperatur immer mehr zurückfedern, ist seit längerer Zeit bekannt. Dieses Verhalten wird von Houwink[1]) als Thermorückfederung bezeichnet.

Das Auftreten von Doppelbrechung in gespannten Gläsern ist ebenfalls schon länger be-

[1]) R. Houwink, Phys. Eig. u. Feinbau von Natur- und Kunstharzen (Leipzig 1934), 91.

kannt. Auch an Kunststoffen, speziell an Polystyrol, ist Doppelbrechung beobachtet worden. Über das Verhalten gewalzten Polystyrols beim Erhitzen haben Iterson und Buyn[2]) ausführliche Versuche angestellt. Diese Versuche bestimmen jedoch nicht die Geschwindigkeit der Rückfederung bei verschiedenen Temperaturen, die besonders charakteristisch für die Gläser ist; weiterhin war die mechanische Vorbehandlung des Materials nicht eindeutig bekannt.

In den im folgenden beschriebenen Untersuchungen wird einmal die während des Walzvorganges auftretende Doppelbrechung in ihrer Abhängigkeit vom Walzen bei verschiedenen Temperaturen und andererseits der Rückgang der Verformung und der Doppelbrechung beim Erhitzen auf höhere Temperaturen eingehend untersucht.

Wie sich dabei ergab, ist die Doppelbrechung nicht eindeutig mit der (rein elastischen) Verlängerung verknüpft, sondern hängt außerdem auch von der Walztemperatur ab. Damit hängt es auch zusammen, daß beim Erhitzen auf höhere Temperatur das Material wesentlich langsamer schrumpft wie die Doppelbrechung zurückgeht. Ferner verläuft die Schrumpfung überraschenderweise nicht monoton, sondern wird zeitweilig durch ein Wiederausdehnen abgelöst. Es gelingt, diese Beobachtungen wenigstens qualitativ zu verstehen, wenn man sich das Material aus drei sogenannten Maxwellschen Körpern zusammengesetzt denkt.

Experimentelles.

Die Polymerisationstemperaturen und die Molekulargewichte der verwandten Polystyrole sind in der Tabelle I angegeben.

Tabelle I.

Pol.-Temp.	Zeitdauer	Mol.-Gew.	Bezeichnung
120°	15 Std.	120 000	I
60°	40 Tage	542 000	II
150°	—	102 300	a
120°	—	143 000	b
60°	—	452 000	c

Die Polystyrole I und II waren zunächst hergestellt worden, die Polystyrole a, b und c später aus einem neuen Präparat des Monomeren. Die Polymerisate wurden durch mehrmaliges Umfällen aus Methyläthylketon mit Methanol von kurzkettigen Anteilen befreit. Das Molekulargewicht wurde nach Staudinger mit der Konstanten $K_m = 0{,}8 \cdot 10^{-4}$ bestimmt.

Optisch isotrope Folien wurden durch Eindunsten benzolischer Lösungen auf Quecksilber hergestellt. Diese wurden in einer kleinen Walze, die sich gänzlich in einem Luftthermostaten mit einer Konstanz von 0,5° befand, in vielen Stichen um je $^1/_{100}$ mm Dickenabnahme ausgewalzt. Vor dem Walzen waren die Folien während 6—9 Minuten auf die jeweilige Temperatur gebracht worden. Unmittelbar nach dem Verlassen der Walze wurden sie in Wasser von 20° abgeschreckt. Immer durchlief das gleiche Ende jeder Folie zuerst die Walze. Das Material streckte sich praktisch nur in der Walzrichtung.

Der beim Walzen gewählte Temperaturbereich von 40—90° ergab sich aus orientierenden Vorversuchen. Bei einer Temperatur oberhalb 90° ist eine Beobachtung und Messung der durch das Walzen hervorgerufenen Verformung nicht möglich, da diese unmittelbar hinter den Walzen sehr schnell wieder zurückgeht. (Etwa bei dieser Temperatur bis ca. 130° verhält sich das Polystyrol kautschukelastisch, während es oberhalb 130° zu fließen beginnt.) Unterhalb 40° wird das Material für das Walzen zu spröde[3]).

Die Doppelbrechung wurde mit einem Babinet-Kompensator unter dem Polarisationsmikroskop gemessen. Aus dem gemessenen Gangunterschied der Gesamtdoppelbrechung γ, der Dicke der Folie d und der Wellenlänge λ des Natriumlichtes berechnet sich die spezifische Doppelbrechung G zu $G = \frac{\gamma \cdot \lambda}{d}$. Die Schrumpfung wurde meist mikroskopisch an Scheibchen von 6 mm ⌀ ver-

[2]) G. van Iterson und K. E. C. Buyn, Kolloid-Z. **85**, 61 (1938).

[3]) Bei 40° ist bei der bei unserer Walze vorhandenen Verformungsgeschwindigkeit und dem jeweils um $^1/_{100}$ mm herabgesetzten Walzenabstand eine Dehnung der Folie bis ungefähr 135 Proz. möglich. Bei dieser Temperatur zeigt das Material starke Rißbildung senkrecht zur Walzrichtung, außerdem wird die Folie trübe. Bei dem Versuch, weiter auszuwalzen, reißt die Folie vom Rande her ein. Bei höheren Walztemperaturen treten Risse, Trübung und Einreißen bei immer höheren Walzgraden auf, um schließlich ganz auszubleiben. Auch bei größerer Kettenlänge des Polymerisats treten diese Beobachtungen etwas zurück. Im Zugversuch kann man bei etwa den gleichen Temperaturen kurz vor dem Zerreißen ebenfalls Querrisse beobachten[4]). Eine starke Trübung bei der Verformung bei Zimmertempratur, die bei erhöhter Temperatur ausbleibt, wird auch am Polyvinylchlorid beobachtet. Bei der Dehnung von Hydratzellulose-Fäden bei Zimmertemperatur tritt ebenfalls Trübung auf[5]).

[4]) Nach unveröffentlichten Versuchen von P. Lagally.

[5]) P. H. Hermans, Z. physik. Chem. Abt. A **1934**, 185.

folgt. Die Verlängerung in Prozenten oder der Walzgrad stellt den Wert $\frac{l-l_0}{l_0} \cdot 100$ dar, wobei l die jeweilige, l_0 die Länge vor dem Walzen bedeutet[6]).

Versuchsergebnisse.

1. Die Doppelbrechung des gewalzten Polystyrols.

Trägt man die spezifische Doppelbrechung G der gewalzten Folie bei Zimmertemperatur gegen die jeweilige Verlängerung auf, so erhält man bei Walztemperaturen von 40—80° eine Gerade für jede Temperatur. Als charakteristisches Beispiel seien in Fig. 1 die Ergebnisse an Polystyrol II

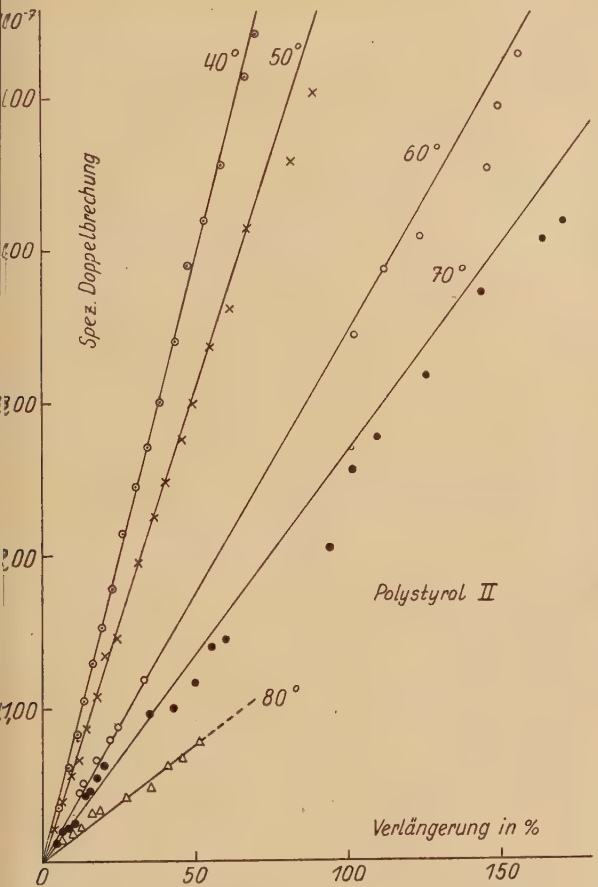


Fig. 1. Zunahme der spezifischen Doppelbrechung G mit der prozentualen Verlängerung $\frac{l-l_0}{l_0} \cdot 100$ durch Walzen bei verschiedenen Temperaturen.

mitgeteilt. Diese Versuche stehen in bester Übereinstimmung mit einigen kürzlich von Horst F. Müller[7]) mitgeteilten, die sich mit der Verformung durch Recken bei wesentlich höheren Temperaturen befassen. Kleine Streuungen bei den höheren Walztemperaturen sind leicht verständlich. Da, wie später gezeigt wird, die Doppelbrechung bei 90° bereits in etwa 1 Minute völlig abklingt, können kleine Schwankungen in der Zeitdauer des Vorwärmens bereits eine merkliche Abnahme der Doppelbrechung bewirken. — Der Charakter der Doppelbrechung war stets negativ.

Die beobachtete Doppelbrechung hängt also keineswegs nur von der Verlängerung, sondern auch von der Walztemperatur ab. Der Anstieg der Doppelbrechung ist bei hohen Temperaturen flacher als bei tiefen Temperaturen. Trägt man die Änderung der Doppelbrechung mit dem Walzgrad $dG/d\frac{l-l_0}{l_0}$ als Funktion der Temperatur auf, so erhält man die Kurven der Fig. 2. Offenbar ist

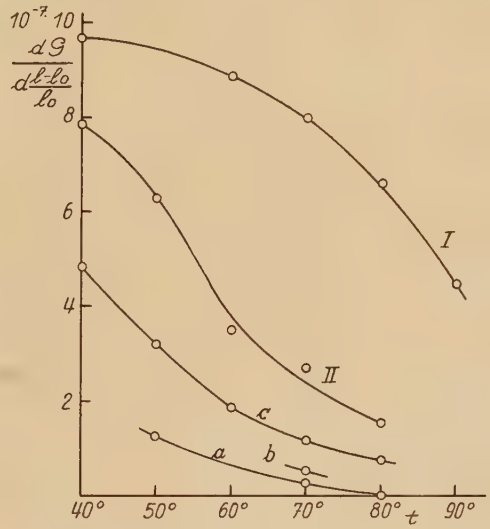


Fig. 2. Die Temperaturabhängigkeit der spezifischen Doppelbrechung G bei gleicher Verformung an verschiedenen Präparaten.

das Verhalten aller Polystyrole prinzipiell das gleiche. Freilich ist die spezifische Doppelbrechung der Präparate I und II wesentlich größer als die von a, b und c, vielleicht weil die letzteren, wie schon erwähnt, aus einem anderen Ausgangsmaterial hergestellt waren und daher andere spurenweise Beimengungen enthalten haben.

[6]) Von der Verwendung des an sich korrekteren Ausdrucks $\int_{l_0}^{l} \frac{dl}{l} = \ln \frac{l}{l_0}$ wurde abgesehen.

[7]) Horst F. Müller, Angew. Chem. **53**, 425 (1940), Kolloid-Z. **95**, 138, 306 (1941); vgl. auch H. W. Farwell, J. appl. Phys. **10**, 109 (1939).

Nach einer Berechnung von Horst F. Müller[8]) soll ein Material mit längerer Kette die höhere Doppelbrechung aufweisen. In der Tat trifft das für die Präparate I und II zu; die später hergestellten Polymerisate a, b und c verhalten sich jedoch gerade umgekehrt.

Es liegt immerhin nahe, die Verschiebung der Kurven in Fig. 5 mit der Verschiebung der Einfriertemperaturen durch die Kettenlänge zu vergleichen. Letztere steigen nach Jenckel und Überreiter[9]) nur um einige Grade, höchstens von 100° auf 110°, bei Molekulargewichten von 100—500000 an. Dagegen werden die Kurven der Fig. 2 mit steigendem Molekulargewicht für die Präparate a—c um wesentlich mehr, nämlich etwa 20° nach oben, und für die Präparate I und II um sogar 30° nach unten verschoben.

2. Schrumpfungsgeschwindigkeit.

Der Einfluß der Schrumpfungstemperatur und das Wiederausdehnen. Wie zu erwarten, schrumpft die Folie um so schneller, je höher die Temperatur ist. Für diese stets bestätigte Regel sei in Fig. 3 nur als Beispiel die

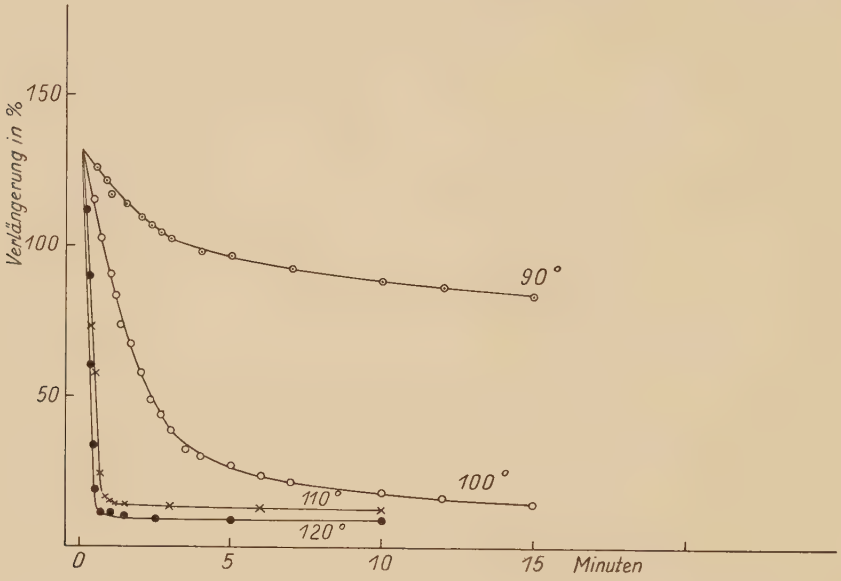


Fig. 3. Zeitlicher Verlauf der Schrumpfung bei verschiedenen Temperaturen (Polystyrol I, Walztemperatur = 60°).

Schrumpfung des Polystyrols I bei 90, 100, 110 und 120° wiedergegeben. Die 110°- und 120°-Kurve zerfallen deutlich in zwei Teile; einem anfänglich sehr steilen Abfall folgt später ein sehr langsamer. Bei 90 und 100° ist eine so deutliche Trennung in zwei Kurvenäste nicht zu erkennen. Unterhalb 90° ist die Schrumpfungsgeschwindigkeit recht gering; bei 60° schrumpft in 24 Stunden eine bei 40° gewalzte Folie von 18,8 auf 15 Proz. und in 25 Stunden eine bei 80° gewalzte Folie von 89 auf 68 Proz. Bei 40 und 50° war auch nach mehreren Tagen keine Schrumpfung festzustellen.

Verfolgt man jedoch die Schrumpfung über eine längere Zeit, so macht man folgende merkwürdige Beobachtung. Die gewalzten Folien schrumpfen keineswegs monoton auf ihre ursprüngliche Länge, sonden nach anfänglich rascher Schrumpfung durchschreiten sie ein Minimum, dehnen sich daraufhin wieder aus bis zu einem Maximum und schrumpfen schließlich sehr langsam auf die ursprüngliche Länge. In den Fig. 4 und 5 sind die Beobachtungen an den Polystyrolen I und a wiedergegeben. Der bislang noch nicht beschriebene Effekt des Wiederausdehnens wurde auch an den Polystyrolen b und c beobachtet. Am gleichen Präparat tritt das Minimum bei 120° nach kürzerer Zeit auf und führt zu einem höheren Maximum als bei 110°, während es bei 90 und 100° vermutlich erst nach recht langer Zeit und nur schwach zu beobachten ist. (In all diesen Versuchen war, worauf nochmals hingewiesen sei, die Walztemperatur stets tiefer als die Schrumpfungstemperatur.)

Der Einfluß der Walztemperatur. In Fig. 6 sind die Ergebnisse an Polystyrolfolien von gleichem Molekulargewicht (120000), von gleichem Walzgrad, aber bei verschiedenen Walz-

[8]) Siehe Fußnote 7.
[9]) E. Jenckel und K. Ueberreiter, Z. physik. Chem. Abt. A **182**, 361 (1938).

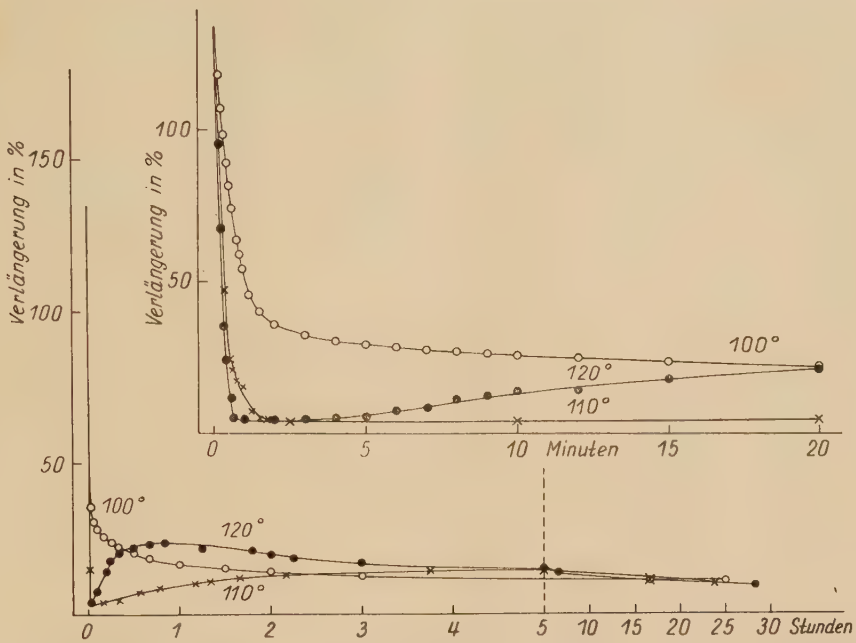


Fig. 4. Das Wiederausdehnen in der Schrumpfung bei verschiedenen Schrumpfungstemperaturen (Polystyrol II, Walztemperatur = 60°).

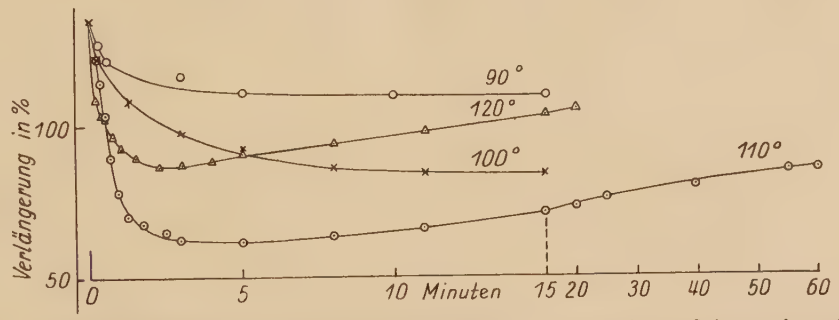


Fig. 5. Das Wiederausdehnen in der Schrumpfung bei verschiedener Schrumpfungstemperatur (Polystyrol a, Walztemperatur = 80°).

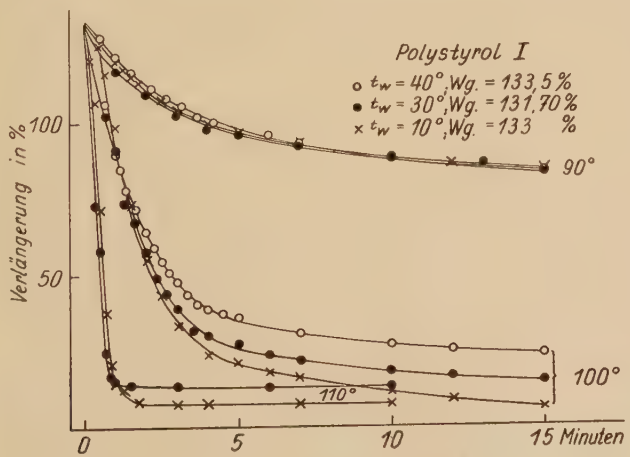


Fig. 6. Der Einfluß der Walztemperatur auf die Schrumpfung.

temperaturen, nämlich 40, 60 und 70° wiedergegeben, die bei 90, 100 und 110° geschrumpft sind. Bei 90° Schrumpfungstemperatur verlaufen die Kurven fast parallel, unabhängig vom Walzgrad, und lassen jedenfalls keinen deutlichen Einfluß der Walztemperatur erkennen. Bei 100 und 110° liegen die Kurven nur anfänglich zusammen, gehen aber später derart auseinander, daß die bei den tiefsten Walztemperaturen erhaltenen Folien am langsamsten schrumpfen. An Polystyrol a ließen sich diese Beobachtungen leidlich bestätigen.

Man darf diesen Befund vielleicht auch dahin zusammenfassen, daß bei großen Verformungen kein deutlicher Einfluß der

Walztemperatur auftritt, wohl aber bei kleinen Verformungen.

Der Einfluß des Walzgrades. Der Walzgrad scheint keinen grundsätzlichen Einfluß auszuüben; die Schrumpfungskurve eines Plättchens mit geringerem Walzgrad geht durch Dehnen der Schrumpfungsachse in diejenige eines höheren Walzgrades über, wie Versuche an Polystyrol I zeigten. Freilich gelangen entsprechende Versuche an Polystyrol c nicht. Über Einzelheiten vgl. die Dissertation[9a]).

Der Einfluß der Kettenlänge. Diesen Einfluß abzuschätzen ist deshalb sehr schwer, weil offenbar trotz gleicher Polymerisationstemperatur und trotz der Molekulargewichtsbestimmung, wie es scheint, keine vergleichbaren Präparate entstanden sind. Es wurde schon oben darauf hingewiesen, daß die Polystyrole I und II wesentlich höhere spezifische Doppelbrechungen aufweisen als die der Reihe a, b und c. Hier sei nur bemerkt, daß alle Polystyrole von 135 Proz. Verlängerung auf 0—20 Proz. schrumpfen, ehe sie sich wieder ausdehnen, mit Ausnahme jedoch des Polymerisates a, dessen Schrumpfungsminimum zwischen 60—90 Proz. liegt (Fig. 5). Dagegen scheint die Beziehung zu bestehen, daß Präparate, die nach dem Walzen eine geringe spezifische Doppelbrechung aufweisen, im allgemeinen rasch schrumpfen und umgekehrt.

3. Die Abnahme der Doppelbrechung.

Die Geschwindigkeit des Rückgangs der Doppelbrechung nimmt wie die Schrumpfungsgeschwindigkeit mit steigender Temperatur zu, wofür Fig. 7 ein Beispiel ist. Bemerkenswerterweise geht jedoch die spezifische Doppelbrechung viel schneller zurück als die Schrumpfung. In Fig. 8 sind die Schrumpfung und die spez. Doppelbrechung einander gegenüber gestellt; während die Verlängerung nur auf $^3/_4$ zurückgegangen ist, nahm die spezifische Doppelbrechung auf $^1/_3$ ab. Weiterhin seien folgende Versuche mitgeteilt. Eine bei 40° gewalzte Folie war nach 24stündigem Erhitzen auf 60° von 18,8 auf 15 Proz. geschrumpft, während die spez. Doppelbrechung von $1{,}52 \cdot 10^{-7}$ auf $0{,}349 \cdot 10^{-7}$ zurückgegangen war, also verhältnismäßig viel stärker. Letzterer Wert entspricht einer ursprünglichen Verlängerung von ungefähr 4 Proz. Eine andere Folie, die bei 80° gewalzt und bei der gleichen Temperatur geschrumpft worden war, ging nach 24stündigem Erhitzen in der Verlängerung von 89 auf 68 Proz. zurück, die spez. Doppelbrechung dagegen von $5{,}93 \cdot 10^{-7}$ auf $1{,}05 \cdot 10^{-7}$. Dieser Wert war beim Walzen bei ungefähr 15 Proz. Verlängerung beobachtet worden.

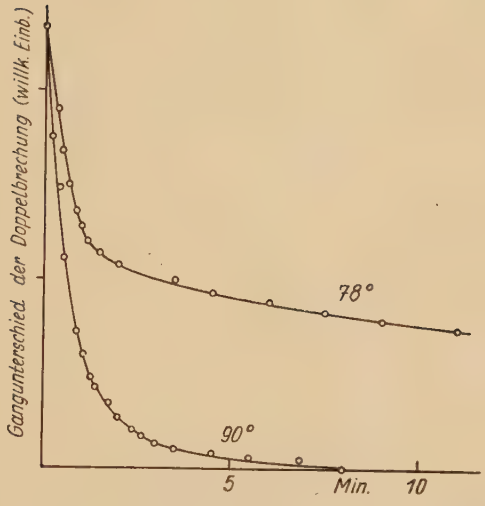


Fig. 7. Zeitliche Abnahme der Doppelbrechung bei 2 Temperaturen (Polystyrol II, Walztemperatur = 70°, Walzgrad 100°).

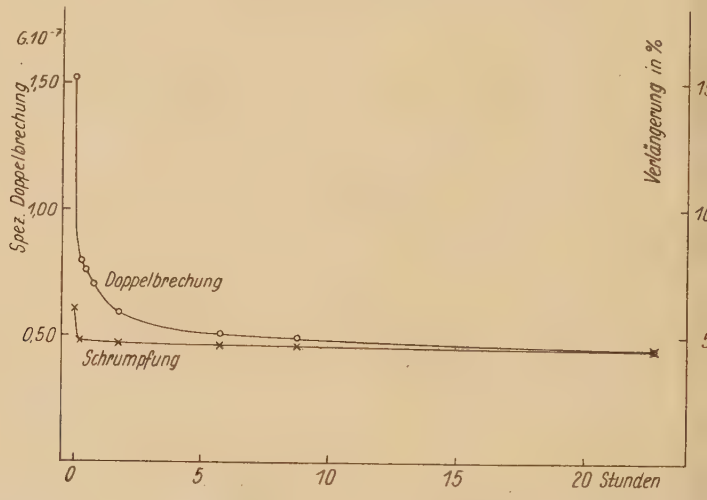


Fig. 8. Zeitliche Abnahme der Doppelbrechung und Schrumpfung am gleichen Präparat.

Deutung der Beobachtungen an Hand eines Federmodells.

Das mechanische Verhalten der hochmolekularen Stoffe ist dadurch gekennzeichnet, daß sie in einem gewissen Temperaturintervall sowohl elastischen wie auch viskosen plastischen Verformungen unterliegen. Man spricht vom elastoviskosen Zustand der Stoffe.

[9a]) F. Nagel, Diss. (Berlin 1940).

Der einfachste Ansatz zur Beschreibung des Verhaltens solcher Stoffe rührt von Maxwell her und lautet:

$$\frac{dS}{dt} = G \cdot \frac{d\gamma}{dt} - \frac{S}{\tau}.$$

Hierin bedeuten S die Spannung, t die Zeit, G den Schubmodul, γ die Verformung und τ eine Konstante, die sogenannte Relaxationszeit[10]). Es folgt weiter für

$$\frac{d\gamma}{dt} = 0; \quad S = S_0 \cdot e^{-\frac{t}{\tau}}.$$

Das Verhalten eines Stoffes, der dieser Gleichung gehorcht, eines sogenannten Maxwell'schen Stoffes, läßt sich durch ein Modell veranschaulichen, das aus einer Feder und einem in einem Zylinder mit Reibung beweglichen Kolben in Hintereinanderschaltung besteht (Fig. 9). Hierbei

Fig. 9. Federmodell eines Maxwell'schen Stoffes.

entspricht die Federkraft dem Schubmodul G und die Reibung des Kolbens der Relaxationszeit τ.

Die tatsächlich vorkommenden Stoffe gehorchen dem Maxwell'schen Ansatz nicht. Kuhn[11]) hat vielmehr eine Erweiterung vorgenommen und setzt

$$S = S_{10} \cdot e^{-\frac{t}{\tau_1}} = S_{20} \cdot e^{-\frac{t}{\tau_2}} + \ldots .$$

Die verschiedenen Relaxationszeiten werden auf verschiedene Bindungsmechanismen zurückgeführt[12]). Diese Darstellung (mit einer beschränkten Zahl von τ-Werten) ist die einfachste nach der Maxwell'schen Formel. Sie nimmt ein unabhängiges Abklingen der Einzelspannungen an; in Wirklichkeit könnten jedoch Kopplungen auftreten. Das Verhalten eines solchen Stoffes kann man nach Holzmüller und Jenckel[13]) durch ein Modell veranschaulichen, welches durch Nebeneinanderschaltung mehrerer Maxwell'scher Modelle entstanden ist. Fig. 10a gibt ein Modell aus 3 Maxwell-Modellen wieder. Von der Verschiedenheit der drei Relaxationszeiten wird im folgenden vielfach Gebrauch gemacht;

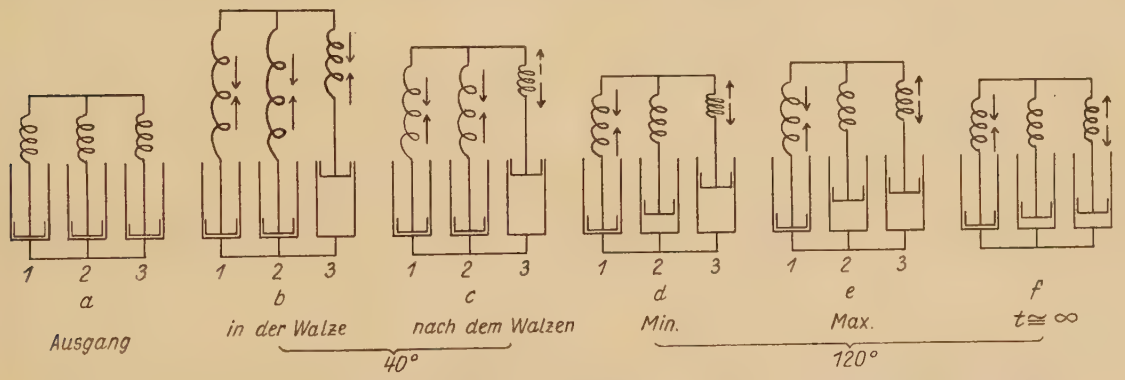


Fig. 10. Federmodell aus 3 Maxwell'schen Modellen in verschiedenen Verformungszuständen. a Material ohne innere Spannungen; b in der Walze bei 40°; c nach dem Verlassen der Walze; d bei 120°, etwa beim Schrumpfungsminimum; e bei 120°, etwa beim Schrumpfungsmaximum; f bei 120°, nach sehr langer Zeit.

streng genommen sind aber auch die drei Federkräfte — oder was auf dasselbe hinausläuft, die drei Kolbenquerschnitte — verschieden zu denken. Mit steigender Temperatur nehmen die Relaxationszeiten stets ab.

Wir versuchen jetzt, an Hand der Beobach-

[10]) Wir bezeichnen die Relaxationenzeit mit τ, wie meist üblich und um uns hiermit festzulegen; früher verwandten wir mit Kuhn den Buchstaben λ.

[11]) W. Kuhn, Angew. Chem. **52**, 289 (1939).

[12]) Nur das Abklingen der Spannung bei konstanter Verformung läßt sich durch e-Funktionen mit dem Exponenten $\frac{1}{\tau_1}$ ... wiedergeben. Beobachtet man aber bei konstanter Spannung (oder bei der Spannung 0) die Verformung bzw. das Schrumpfen, so erhält man, wie früher (siehe Fußnote 13) ausgeführt wurde, bei 2 τ-Werten eine e-Funktion, bei 3 τ-Werten 2 e-Funktionen usw. Der Exponent jeder dieser e-Funktionen hängt jedoch in komplizierter Weise von sämtlichen τ-Werten ab. Vielfach wird das Abklingen der Spannung bei konstanter Verformung und das Abklingen der Verformung bei konstanter Spannung miteinander verwechselt; d. h. es wird fälschlich der Exponent der e-Funktion bei letzterer Versuchsführung als Relaxationszeit im Sinne Maxwell's bezeichnet. So ist auch die nach H. F. Müller unterschiedliche Geschwindigkeit der Abnahme der Doppelbrechung bei freier Schrumpfung ($S = 0$) und bei eingespannter Schrumpfung (γ = konst.) zu verstehen.

[13]) W. Holzmüller und E. Jenckel, Z. physik. Chem. Abt. A **186**, 359 (1940).

tungen die speziellen Eigenschaften des für das Polystyrol gültigen Federmodells herzuleiten; anschließend werden wir versuchsweise den verschiedenen Maxwell-Modellen eine molekulare Bedeutung beilegen.

Die beobachtete starke Zunahme der Schrumpfungsgeschwindigkeit mit steigender Temperatur entspricht der bekannten Abnahme der Relaxationszeiten, die auch in der Abnahme der Viskosität zum Ausdruck kommt.

Aus der Beobachtung, daß nach hinreichend langem Erhitzen auf 110—120° das Polystyrol fast völlig auf seine ursprüngliche Länge zurückfedert, folgt nun zunächst, daß im ganzen Temperaturbereich von 40—120° eine der Relaxationszeiten viel größer sein muß als die Beobachtungszeiten, entsprechend einer verschwindend kleinen Verschiebung des Kolbens im Modell. Die zugehörige Feder bewirkt also die völlige Rückfederung. Wir wollen diesen Bindungsmechanismus bzw. dieses Maxwell-Modell mit 1 bezeichnen.

Zum Verständnis des Wiederausdehnens (Fig. 4 und 5) müssen wir ein Federmodell aus drei (oder mehr) Maxwell-Modellen annehmen. Die verschiedenen Zustände dieses Modells während des Walzens und beim Schrumpfen sind in Fig. 10a—f wiedergegeben. Bei der Walztemperatur (40—80°) sei die Reibung der Kolben 1 und 2 noch sehr groß, ihre Verschiebung daher sehr klein, während der Kolben 3 bereits verschieblich ist. Dann gibt Fig. 10b den Modellzustand während des Walzens an. Beim Verlassen der Walze federt das Material etwas zurück; im Modell stehen dann die Zugspannungen 1 und 2 im Gleichgewicht mit der Druckspannung 3 (Fig 10c). Nach dem Erhitzen auf 120° möge die Reibung im Kolben 2 sehr stark, diejenige in 3 weniger stark abgenommen haben; beide seien jetzt etwa gleich groß. Dann nimmt die Zugspannung 2 rasch ab, weil der Kolben 2 nach oben und die Gesamtverschiebung nach unten verläuft, die Druckspannung 3 aber bleibt erhalten oder wird sogar größer, weil das ganze Modell ebenso schnell oder sogar schneller nach unten schrumpft wie der Kolben in 3 (Fig. 10d). Es überwiegt daher nach einiger Zeit die Druckspannung 3 und führt zum Wiederausdehnen (Fig. 10e), bis schließlich unter der Zugspannung 1 alle Kolben nach unten verschoben und alle Spannungen verschwunden sind (Fig. 10f).

Den angenommenen Verlauf der Relaxationszeiten gibt schematisch Fig. 11 wieder. Nach den früheren Rechnungen am Federmodell verläuft die Schrumpfung monoton in völliger Umkehrung des Verformungsvorganges, wenn beide bei gleicher Temperatur erfolgt sind. Mit steigender Temperatur sinken stets die Relaxationszeiten. Daher würde das Material bei höherer Temperatur zwar schneller, aber doch monoton schrumpfen, solange die Relaxationszeit 2 und 3 sich mit der Temperatur im gleichen Maße ändern. Da die Schrumpfung aber mit Wiederausdehnung verknüpft ist, müssen die Temperaturkoeffizienten verschieden sein[14]).

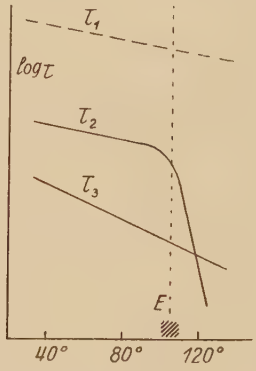


Fig. 11. Vermutliche Abnahme der Relaxationszeiten τ mit der Temperatur. E = Einfrierbereich

Nach dem Walzen bei höherer Temperatur läuft die Rückfederung im Ganzen etwas schneller ab als bei tieferer Temperatur (Fig. 6). Das läßt sich an Hand des Federmodells wie folgt verstehen:

Wenn der Kolben 2, der durch das Walzen bei 40° nicht zu verschieben ist, bei 80° schon ein wenig verschoben wird, so wird auch seine Zugspannung ein wenig kleiner sein und ebenfalls nach dem Zurückfedern (Fig. 10c) die Druckspannung in 3. Erhitzt man nun auf die höheren Schrumpfungstemperaturen, so verschwindet die Spannung in 2 ziemlich schnell, wie oben aus-

[14]) Übrigens gilt stets für die Rückfederung (siehe auch Fußnote 13)

$$q_1 \cdot S_1 + q_2 \cdot S_2 + q_3 S_3 = 0;$$
$$q_1 \frac{dS_1}{dt} + q_2 \frac{dS_2}{dt} + q_3 \frac{dS_3}{dt} = 0.$$

In unserem speziellen Fall ($\tau_1 = \infty$) gilt weiterhin

$$q_1 \cdot S_1 = \text{konst.} \frac{\Delta l}{l_0},$$

folglich für das Schrumpfungsminimum oder -maximum

$$\frac{d\left(\frac{\Delta l}{l_0}\right)}{dt} = 0;\ q_1 \frac{dS_1}{dt} = 0;\ q_2 \frac{dS_2}{dt} = -q_3 \frac{dS_3}{dt}.$$

Im Minimum oder Maximum ist also die zeitliche Abnahme der in 2 ziehenden Last gerade so groß, wie die Zunahme der in 3 drückenden Last.

geführt, und die geringere Druckspannung in 3 führt zu etwas schnellerem Schrumpfen. Es handelt sich um die gleichen Vorgänge, die zum Wiederausdehnen führen können.

Um dem mit 1, 2 und 3 bezeichneten Mechanismus versuchsweise eine molekulare Bedeutung beizulegen und zugleich das Verhalten der Doppelbrechung zu verstehen, betrachten wir die molekulare Struktur des Polystyrols (Fig. 12). Wir

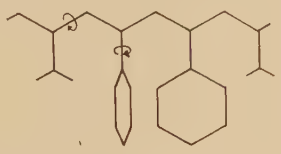


Fig. 12. Molekulare Struktur des Polystyrols. Ein Benzolring in der Papierebene, der andere etwa senkrecht dazu.

unterscheiden drei Bewegungsmöglichkeiten und ordnen sie den gleichbezifferten Maxwell-Modellen zu.

1. Die Streckung langer Ketten mit ihrer Tendenz zur Knäuelung nach Kuhn (Federspannung); Gleiten der langen Ketten aneinander (Kolbenverschiebung).

2. Verzerrung der Valenzwinkel und der Atomabstände in den Gliedern der Hauptkette (Federspannung); Umklappen eines oder mehrerer Kohlenstoffatome in neue Lagen meist unter Überwindung eines Potentialberges (Kolbenverschiebung).

3. Verzerrungen im Benzolring (Federspannung); Drehung des Benzolrings um die Achse seiner Bindung mit der Hauptkette (Kolbenverschiebung).

Die in Fig. 10 am Federmodell verfolgten Vorgänge erhalten dann folgende molekulare Bedeutung. Vor dem Walzen sind die Ketten mit ihren Gliedern und den Benzolringen völlig ungeordnet verknäuelt. In der Walze werden die Ketten gestreckt, ohne jedoch im ganzen als auch in den einzelnen Kettengliedern ihre Lage zueinander wesentlich zu verschieben; die Benzolringe dagegen drehen sich mit ihrer Fläche möglichst in eine Vorzugsebene, vielleicht in die Walzebene. Nach dem Walzen federt das Material momentan etwas zurück, wobei die Druckspannung in 3 durch die gegenseitige Berührung der Benzolringe bewirkt wird. Beim Erhitzen dreht sich zunächst ein Teil der Benzolringe unter dem Einfluß der Druckspannung aus der orientierten Lage heraus, weil dabei nur kleine Wege zu beschreiben sind; ein wenig später beginnen die Grundmoleküle unter dem Einfluß der Zugspannung in eine bequemere, besser orientierte Lage umzuklappen. Der Druck der noch in der Walzebene liegenden Benzolringe veranlaßt dann das Wiederausdehnen, dem die endgültige Schrumpfung folgt.

Die Doppelbrechung wird zum größeren Teil von dem Benzolring mit seinen 6 Kohlenstoffatomen und zum kleineren Teil von dem Kettenglied der Hauptkette (Polyvinylkette) mit 2 Kohlenstoffatomen bewirkt. H. F. Müller[15]) hat darauf hingewiesen, daß Polyvinylketten mit großen Seitenketten negative Doppelbrechung, solche mit kleinen Seitenketten positive Doppelbrechung zeigen, und zwar deshalb, weil die Hauptkette sich parallel zur Vorzugsrichtung, die Seitenkette sich senkrecht dazu einstellt. Müller betrachtet jedoch stets nur die Grundmoleküle als Ganzes und geht auf die Drehbarkeit der Benzolringe nicht ein. Wenn beim Erhitzen die Orientierung der Benzolringe abnimmt (Abnahme der negativen Doppelbrechung), die der Kettenglieder aber zunimmt (Zunahme der positiven Doppelbrechung), so wird die Doppelbrechung des Ganzen, wie beobachtet (Fig. 7 und 8), schnell auf kleine Werte herabsinken, und zwar schneller als die Schrumpfung. Ganz entsprechend ist die Abnahme der Doppelbrechung beim Walzen mit steigenden Temperaturen zu verstehen (Fig. 1 und 2).

Hierzu sei auch auf Versuche von H. F. Müller verwiesen. Gereckte Polystyrolfäden dehnen sich beim Erhitzen unter hohen Spannungen aus, unter kleinen Spannungen schrumpfen sie, und bei einer mittleren Spannung bleibt ihre Länge konstant (abgesehen von der reversiblen thermischen Ausdehnung). Diese letztere Spannung ist proportional der beobachteten Doppelbrechung. Beim Erhitzen wird zunächst der Mechanismus 3 beweglich, und nur dessen Spannungsanteil, d. h. die Tendenz der Benzolringe aus der orientierten Lage sich herauszudrehen, wird gemessen. Da ferner die orientierten Benzolringe hauptsächlich die Doppelbrechung bewirken, ist die Proportionalität verständlich.

Die geschilderte molekulare Vorstellung und die Temperaturabhängigkeit der Relaxationszeiten (Fig. 11) paßt auch gut zu den Beobachtungen über die Einfriertemperatur[16]). Das Volumen eines glasigen Stoffes nimmt mit der Temperatur auf zwei Geraden ab, die sich bei der Einfriertemperatur schneiden. Wie sich zeigen läßt, befindet sich ein Glas unterhalb der Einfriertemperatur in einem eingefrorenen Zustand mit zu großem Volumen, das sich nur sehr lang-

[15]) Siehe Fußnote 7.

[16]) E. Jenckel, Z. Elektrochem. **45**, 202 (1939), Übersicht.

sam vermindert. Man darf annehmen, daß diese langsame Volumenverminderung (Volumennachwirkung) durch Verschiebung von Grundmolekülen gegeneinander verursacht wird, die oberhalb der Einfriertemperatur sehr rasch verläuft. Die Einfriertemperatur der hochmolekularen Polystyrole liegt zwischen 100 und 110°[17]; die Relaxationszeit dieser Verschiebung beträgt bei dieser Temperatur etwa 15 Minuten. Es dürfte sich hier um das mit 2 bezeichnete Maxwell-Modell handeln. Im Wesen der Einfriertemperatur liegt es, daß sich die Relaxationszeit unterhalb ihrer Einfriertemperatur nur wenig, oberhalb dagegen stark ändert. Die starke Änderung ist für den Effekt des Wiederausdehnens nötig, und tatsächlich wurde das Wiederausdehnen nur bei 110° und noch deutlicher bei 120° beobachtet.

Zusammenfassung.

1. Bei konstanter Temperatur nimmt die spezifische Doppelbrechung ausgewalzter Polystyrolplättchen proportional der Verformung zu. Bei konstanter Verformung nimmt die spezifische Doppelbrechung mit steigender Temperatur ab.

2. Die Schrumpfungsgeschwindigkeit nimmt mit steigender Temperatur zu. Mit sinkender Walztemperatur nimmt sie ein wenig ab. Bei genügend hoher Schrumpfungstemperatur wird die Schrumpfung zeitweise unterbrochen durch ein Wiederausdehnen.

3. Der Rückgang der Doppelbrechung beim Schrumpfen verläuft schneller als der Rückgang der Verlängerung der Folie.

4. An Hand eines mechanischen Modells, bestehend aus drei parallel geschalteten Federn und Kolben, die in Zylindern gleiten, wird versucht, eine Deutung des Verhaltens der Stoffe bei der Deformation und beim Schrumpfen zu geben. Man muß hierzu der Reibung in den Kolben gewisse Beträge und Temperaturkoeffizienten zuteilen. Den drei Einheiten des Modells könnte die Verschiebung der gesamten Kette, das Umklappen eines oder mehrerer Grundmoleküle und die Drehung der Benzolringe entsprechen. Die beobachtete Doppelbrechung setzt sich vermutlich aus Anteilen der orientierten Kettenteile und der orientierten Benzolringe zusammen.

[17]) Siehe Fußnote 9.

Aus dem Physikalisch-chemischen Universitätslaboratorium, Upsala/Schweden (Direktor: The Svedberg).

Über Strömungsdoppelbrechung in absorbierenden aktiven Lösungen.

I. Meßmethoden.

Von Y. Björnståhl (Upsala). (Eingegangen am 29. Juli 1941)

In einer früheren Mitteilung[1]) wurde über die Methoden zur Bestimmung der Konstanten berichtet, welche die nach Passieren eines strömungsdoppelbrechenden Mediums austretende Schwingung charakterisieren. Es handelte sich dabei in erster Linie um doppelbrechende absorbierende aber nicht aktive Systeme. Die austretende Schwingung ist bestimmt durch die Phasendifferenz zwischen den Komponenten längs der Hauptschwingungsrichtungen und das jeweilige Amplitudenverhältnis. Bei einem nicht aktiven Medium sind die eben erwähnte Phasendifferenz und der aus dem Amplitudenverhältnis abgeleitete Amplitudeneffekt invariante und charakteristische Größen des Mediums. Es besteht ein einfacher Zusammenhang zwischen den Konstanten der Schwingung und denen des Mediums. An dieser Stelle soll der allgemeine Fall behandelt werden, daß das Medium auch natürliche Aktivität besitzt sowie der, daß diese Aktivität unter dem Einflusse der Strömung eine Änderung erfährt. Dahin gehört eine umfangreiche Gruppe von Lösungen und Flüssigkeitem, u. a. Eiweißlösungen. Es handelt sich also um ein absorbierendes, aktives Medium mit erzwungener Doppelbrechung. Der oben erwähnte einfache Zusammenhang zwischen den Konstanten der Schwingung und denen des Mediums besteht nicht mehr, sondern die Verhältnisse sind verwickelter. Schon bei Bestimmung der Achsenrichtungen treten gewisse Schwierigkeiten auf. Man erhält bei gekreuzten Nikols für kein Azimut des Mediums volle Auslöschung. Liegt das Azimut des Polarisators parallel zu einer Hauptschwingungsrichtung, so erhält man elliptisch polarisiertes Licht. In dem allgemeinen Falle, daß auch die Aktivität unbekannt ist, lassen sich nicht einmal die Konstanten des Mediums aus denen einer Schwingung berechnen. Die Anzahl der Unbe-

[1]) O. Snellman und Y. Björnståhl, Kolloid-Beih. **52**, 403 (1941).

kannten übersteigt die der Gleichungen. Es bedarf eines zusätzlichen Versuches, aus dessen Daten sich eine Lösung ergibt

Wir nehmen an, daß ein Gefälle in der strömenden Flüssigkeit vorhanden sei. In Fig. 1 ist x_1

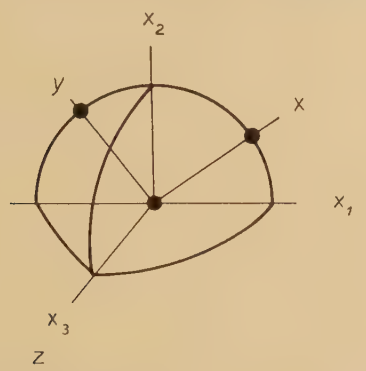


Fig. 1. Rechtwinkliges Koordinatensystem x_1, x_2, x_3. x_1 Richtung der Strömung. x_2 Richtung des Gefälles. x, y, z Achsen der Indexellipsoide.

die Richtung der Strömung, x_2 die Richtung des Gefälles. Die Geschwindigkeitskomponenten sind $u_1 = G\,x_2$; $u_2 = 0$; $u_3 = 0$. Die Flüssigkeit wird unter dem Einfluß der Strömung doppelbrechend.

Bekanntlich läßt sich die Doppelbrechung wenigstens in vielen Fällen auf Orientierung von anisodimensionalen und anisotropen Teilchen oder Molekeln zurückführen. Aus der Theorie dieser Orientierung geht hervor, daß das Medium zweiachsig sein muß. Eine Achsenrichtung der Indexellipsoide fällt mit der x_3-Richtung zusammen, während die anderen x und y in dem x_1x_2-Plan liegen.

Von der Orientierungshypothese ausgehend, hat man eine höchst interessante Erscheinung zu erwarten: Änderung der Aktivität durch die Strömung. Die aus der Wirkung eines anisodimensionalen Teilchens resultierende Aktivität kann nicht unter allen Umständen von der Orientierung des Teilchens unabhängig sein, und eine Untersuchung dieser erzwungenen Aktivität muß zu Aufschlüssen über die Symmetrie des Teilchens führen können.

Wir machen die Annahme, daß die Teilchen oder Molekeln von der Form eines gestreckten Rotationsellipsoides sind und daß sie anisotrope Aktivität zeigen, d. h. der Lichtvektor eines mit der Rotationsachsenrichtung parallelen Lichtstrahles wird gedreht, während bei einem gegen die Achsenrichtung senkrechten Lichtstrahle keine solche Wirkung vorhanden ist. Die Anzahl dN der Partikeln, deren Achsenrichtung innerhalb eines festen Winkels $d\omega$ liegt, beträgt $dN = \varrho\, d\omega$. ϱ ist die Verteilungsfunktion. In der strömenden Flüssigkeit wird ϱ anisotrop. Man bekommt (vergleiche Fußnote 1)

$$\varrho_x = 1 + \frac{\sigma}{2} + \ldots;\ \varrho_y = 1 - \frac{\sigma}{2} + \ldots;$$

$$\varrho_z = 1 + \frac{\sigma^2}{60} + \ldots;\ \sigma = \frac{pG}{2D};\ p = \frac{a^2 - b^2}{a^2 + b^2},$$

ϱ_x, ϱ_y, ϱ_z sind die Verteilungsfunktionen in die Richtungen x, y und z, a und b sind die Achsendimensionen des ellipsoiden Teilchens, G das Gefälle und D die Diffusionskonstante. Die Verhältnisse in einem doppelbrechenden aktiven Medium sind ziemlich kompliziert, wir können aber behaupten, daß man eine vergrößerte Aktivität finden muß, wenn die Beobachtungsrichtung mit der x- oder der z-Richtung zusammenfällt und eine verkleinerte Aktivität in der y-Richtung.

Ist das Medium zwischen zwei konzentrischen Zylinderflächen eingeschlossen, von welchen die innere rotiert, wie in der von Maxwell[2]) vorgeschlagenen Anordnung, ist es nur möglich, in der z-Richtung Beobachtungen zu machen.

In einer anderen Anordnung strömt die Flüssigkeit zwischen zwei parallelen ebenen Flächen, deren Abstand klein ist. Es ist möglich, Beobachtungen in den Richtungen x_2 und x_1 zu machen.

Bei hochdispersen Solen ist σ klein. Erst wenn die Diffusionskonstante D sich der Größenordnung des Gefälles nähert, bekommt man einen größeren Wert für σ, und es wird möglich, die erzwungene Aktivität zu berechnen. Dies trifft bei asymmetrischen Teilchen, deren Länge von der Ordnung 100 mμ ist, zu. In diesem Falle nähert sich die x-Richtung der x_1-Richtung.

I. Analytische Ableitung der Konstanten der austretenden Schwingung aus denen des strömenden Mediums.

Für einen in einer Achsenrichtung sich fortpflanzenden Lichtstrahl darf das zweiachsige Medium als einachsiges System behandelt werden. Wir nehmen an, daß die Beobachtungsrichtung mit $x_3 = z$ oder mit x zusammenfällt. Für einfallende linearpolarisierte Lichtwellen wird angenommen

$$\begin{aligned} x_0 &= A_0 \sin \omega t \\ y_0 &= B_0 \sin \omega t \end{aligned} \qquad (1)$$

A_0 und B_0 sind die Amplitudenkomponenten und ω die Winkelfrequenz. Die Schwingungen x_0 und y_0 sind mit zwei Hauptschwingungsrichtungen in dem Medium parallel. Wenn also die Beobachtungsrichtung mit z oder x zusammenfällt, sind die zwei Hauptschwingungsrichtungen x und y,

[2]) J. Cl. Maxwell, Pogg. Ann. **151**, 151 (1874).

resp. y und z (Fig. 1). Für die Lichtwelle $x_0 y_0$ kann das doppelbrechende Medium charakterisiert werden durch seine Phasenverschiebung Δ_0, die spezifische Aktivität α_v und den Amplitudenabsorptionskoeffizienten ϱ. Im Medium erfolgt nach Gouy[3]) eine Aufspaltung der Schwingung in zwei elliptisch polarisierte Wellen. Die Achsenrichtungen dieser Ellipsen liegen parallel und senkrecht zum Hauptabschnitt. Zwischen den Wellen besteht eine Phasendifferenz ε, die sich durch die Konstanten des Mediums darstellen läßt:

$$\varepsilon^2 = \Delta_0^2 + (2\alpha_v)^2. \tag{2}$$

Ist die Elliptizität $\operatorname{tg}\mu$, so wird weiter

$$\operatorname{tg} 2\mu = \frac{2\alpha_v}{\Delta_0}. \tag{3}$$

Wir suchen einen Ausdruck für diese konjugierten Schwingungsellipsen, in welche die Schwingung (1) zerlegt werden kann. — Es sei

$$\begin{cases} x_1 = A_1 \sin(\omega t - \delta_1) \\ y_1 = -B_1 \cos(\omega t - \delta_1) \end{cases} \quad \begin{cases} x_2 = A_2 \sin(\omega t - \delta_3) \\ y_2 = B_2 \cos(\omega t - \delta_3) \end{cases} \tag{4}$$

Da die Ellipsen gleiche Form haben müssen, so gilt

$$\frac{B_1}{A_1} = \frac{A_2}{B_2} = \operatorname{tg}\mu.$$

Koeffizientenvergleichung der Ausdrücke

$$x_0 = x_1 + x_2; \quad y_0 = y_1 + y_2$$

ergibt

$$\begin{aligned} A_0 &= B_1 \cos\delta_1 + A_2 \cos\delta_3; \\ &\quad -A_1 \sin\delta_1 - A_2 \sin\delta_3 = 0 \\ B_0 &= -B_1 \sin\delta_1 + \frac{A_1 A_2}{B_1} \sin\delta_3; \\ &\quad -B_1 \cos\delta_1 - \frac{A_1 A_2}{B_1} \cos\delta_3 = 0 \end{aligned}$$

und die gesuchten Ausdrücke lauten

$$\begin{cases} x_1 = \cos\mu \sqrt{A_0^2 \cos^2\mu + B_0^2 \sin^2\mu} \sin(\omega t - \delta_1) \\ y_1 = -\sin\mu \sqrt{A_0^2 \cos^2\mu + B_0^2 \sin^2\mu} \cos(\omega t - \delta_1) \\ x_2 = \sin\mu \sqrt{A_0^2 \sin^2\mu + B_0^2 \cos^2\mu} \sin(\omega t - \delta_3) \\ y_2 = \cos\mu \sqrt{A_0^2 \sin^2\mu + B_0^2 \cos^2\mu} \cos(\omega t - \delta_3) \end{cases} \tag{5}$$

$$-\operatorname{tg}\delta_1 = \frac{B_0}{A_0} \operatorname{tg}\mu; \quad \operatorname{tg}\delta_3 = \frac{B_0}{A_0 \operatorname{tg}\mu}.$$

Die Umlaufsrichtung der ersten elliptischen Vibration ist positiv, die der zweiten negativ.

Erfährt die zweite Schwingung eine Phasenverzögerung ε gegen die erste und werden außerdem die Amplituden x_i und y_i durch Absorption abgeschwächt, so daß nur der Bruchteil k resp. l übrig bleibt, so ergibt sich

$$\begin{cases} x_1' = k\cos\mu \sqrt{A_0^2 \cos^2\mu + B_0^2 \sin^2\mu} \sin(\omega t - \delta_1) \\ y_1' = l \sin\mu \sqrt{A_0^2 \cos^2\mu + B_0^2 \sin^2\mu} \cos(\omega t - \delta_1) \\ x_2' = k\sin\mu \sqrt{A_0^2 \sin^2\mu + B_0^2 \cos^2\mu} \sin(\omega t - \delta_3 - \varepsilon) \\ y_2' = l\cos\mu \sqrt{A_0^2 \sin^2\mu + B_0^2 \cos^2\mu} \cos(\omega t - \delta_3 - \varepsilon). \end{cases} \tag{6}$$

Die Ausdrücke lassen sich schreiben

$$\begin{cases} x_1' = k A_0 \cos^2\mu \sin\omega t + B_0 k \sin\mu\cos\mu\cos\omega t \\ y_1' = -l A_0 \sin\mu\cos\mu\cos\omega t + B_0 l \sin^2\mu \sin\omega t \\ x_2' = k A_0 \sin^2\mu \sin(\omega t - \varepsilon) - k B_0 \cos\mu \sin\mu \cos(\omega t - \varepsilon) \\ y_2' = l A_0 \sin\mu\cos\mu\cos(\omega t - \varepsilon) + l B_0 \cos^2\mu \sin(\omega t - \varepsilon) \end{cases} \tag{7}$$

Nach Austritt aus dem Medium setzen sich die Schwingungen zu einer elliptischen Schwingung zusammen, deren Konstanten wir zu bestimmen suchen

$$\begin{cases} x' = A' \sin(\omega t - \delta') = x_1' + x_2' \\ y' = B' \sin(\omega t - \delta'') = y_1' + y_2' \end{cases} \quad \Delta = \delta'' - \delta' \tag{8}$$

$$\begin{aligned} A'^2 &= k^2 \left[A_0^2 + (B_0^2 - A_0^2) \sin^2 2\mu \sin^2 \frac{\varepsilon}{2} - A_0 B_0 \sin 2\mu \sin\varepsilon \right] \\ B'^2 &= l^2 \left[B_0^2 - (B_0^2 - A_0^2) \sin^2 2\mu \sin^2 \frac{\varepsilon}{2} + A_0 B_0 \sin^2\mu \sin\varepsilon \right] \end{aligned} \tag{9}$$

Wir führen eine Bezeichnung für den Winkelkoeffizienten der ursprünglichen linearen Schwingung $\operatorname{tg}\alpha_0 = \frac{B_0}{A_0}$ und für das Amplitudenverhältnis $\operatorname{tg}\gamma' = \frac{B'}{A'}$ ein, ferner einen Winkel γ, der den Amplitudenwinkel der resultierenden Schwingung darstellt, welcher beim Fehlen von Absorption vorliegen würde, und endlich $\varrho = \frac{l}{k}$.

$$\operatorname{tg}^2\gamma' = \left(\frac{B'}{A'}\right)^2 = \frac{l^2}{k^2} \left[\frac{\sin^2\alpha_0 + \cos 2\alpha_0 \sin^2\frac{\varepsilon}{2} \sin^2 2\mu + \frac{\sin 2\alpha_0}{2} \sin 2\mu \sin\varepsilon}{\cos^2\alpha_0 - \cos^2\alpha_0 \sin^2\frac{\varepsilon}{2} \sin^2 2\mu - \frac{\sin 2\alpha_0}{2} \sin 2\mu \sin\varepsilon} \right] = \varrho^2 \operatorname{tg}^2\gamma. \tag{10}$$

$$\left.\begin{aligned} -\operatorname{tg}\delta' &= \frac{\operatorname{tg}\alpha_0 \sin 2\mu \sin^2\frac{\varepsilon}{2} - \sin^2\mu \sin\varepsilon}{1 - 2\sin^2\mu \sin^2\frac{\varepsilon}{2} - \frac{\operatorname{tg}\alpha_0}{2} \sin 2\mu \sin\varepsilon} \\ -\operatorname{tg}\delta'' &= \frac{-\sin 2\mu \sin^2\frac{\varepsilon}{2} - \operatorname{tg}\alpha_0 \cos^2\mu \sin\varepsilon}{\operatorname{tg}\alpha_0 - 2\operatorname{tg}\alpha_0 \cos^2\mu \sin^2\frac{\varepsilon}{2} + \frac{\sin 2\mu}{2} \sin\varepsilon} \\ \Delta &= \delta'' - \delta' \end{aligned}\right\} \tag{11}$$

[3]) L. G. Gouy, J. Physique **4**, 144 (1885).

Der Ausdruck für die Phasendifferenz Δ sieht ziemlich verwickelt aus. Die Phasendifferenz hängt von der Amplitudenabsorption nicht ab. In dem einfachen Falle $\alpha_0 = \frac{\pi}{4}$ wird

$$\operatorname{tg} \Delta = \cos 2\mu \operatorname{tg} \varepsilon. \qquad (12)$$

Ist $\alpha_0 = 0$, d. h. die einfallende Vibration parallel zum Hauptschnitt, so wird $\operatorname{tg} \Delta = \cos 2\mu \operatorname{tg} \frac{\varepsilon}{2}$ [4]).

II. Geometrische Berechnung der Konstanten der austretenden Schwingung für den Fall, daß die Konstanten des doppelbrechenden Mediums bekannt sind.

Um das vorstehende Ergebnis zu verifizieren, wollen wir uns der geometrischen Methode von Poincaré[5]) bedienen[6]), zumal da diese eine anschauliche Deutung des einen Ansatzes darbietet.

Wie vorher wird das Azimut der einfallenden linearen Schwingung zu α_0 angenommen. Das Medium ist charakterisiert durch Phasendifferenz Δ_0, spezifische Aktivität α_v und Amplitudenkoeffizient ϱ. Die austretende Schwingung wird als durch Phasendifferenz Δ und Amplitudenverhältnis $\operatorname{tg} \gamma'$ definiert angenommen.

Bei nicht aktiven Substanzen stellt sich die Phasenverschiebung Δ_0 zwischen zwei Schwingungen x und y als eine Drehung des charakteristischen Punktes auf der Kugel um einen Winkel von der Größe der Phasenverschiebung um x—y als Achse dar. Andererseits erscheint die Einwirkung einer aktiven Substanz (spezifische Drehung α_v) als eine Winkeldrehung $2\alpha_v$ auf der Kugel um die Polarachse. Die kombinierte Wirkung von Phasenverschiebung und Drehung ergibt sich durch vektorielle Addition. Nennen wir den resultierenden Vektor ε, so erhalten wir (Fig. 1a)

$$\varepsilon = \sqrt{\Delta_0^2 + (2\alpha_v)^2}$$

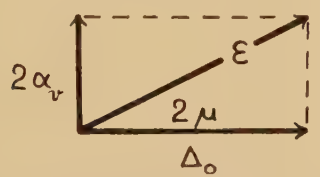


Fig. 1a. Δ_0 Eigenphasendifferenz des Mediums. α_v Spezifische Aktivität des Mediums.

[4]) Dieser Ausdruck trifft nicht für $\mu = 0$ zu, in welchem Falle man aus (11) $\Delta = \varepsilon$ erhält.

[5]) H. Poincaré, Traité mathématique de la lumière, II (Paris 1892).

[6]) Dieses Verfahren wurde schon von J. Walker[7]) für die Anwendung auf aktive Medien vorgeschlagen.

[7]) J. Walker, Philos. Mag. (6) 3, 546 (1902).

und wenn der Winkel zwischen ε und Δ_0-Achse 2μ ist

$$\operatorname{tg} 2\mu = \frac{2\alpha_v}{\Delta_0}.$$

Die resultierende Wirkung auf einen bestimmten Punkt ergibt sich mit anderen Worten durch Drehung der Kugel um einen Winkel ε um eine Achse, die mit der Äquatorialebene den Winkel 2μ bildet und das Azimut 0 besitzt.

In Fig. 1b stellen x und y die Hauptschwingungsrichtungen des Mediums dar, P die Lage des Polarisators, sein Schwingungsazimut, bezogen auf die x-Richtung, ist $\frac{Px}{2} = \alpha_0$. Der Vektor ε hat die Richtung QQ', welche mit der x-Achse den Winkel $Qx = 2\mu$ bildet. Unter dem Einflusse des Mediums erfährt die Kugel eine Winkeldrehung ε um die Achse QQ'; mit anderen Worten P wird nach D verschoben. Bei dieser Behandlung haben wir im Gegensatz zu der nicht-geometrischen Methode von einer Aufteilung der linearen Schwingung im Medium völlig abgesehen. Das Diagramm läßt aber auch eine solche Deutung zu.

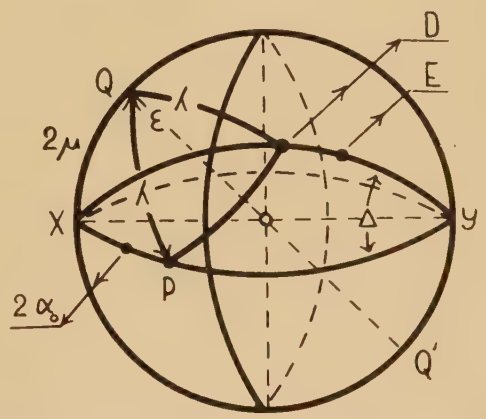


Fig. 1b. Geometrische Darstellung von dem Vorgang im aktiven, doppelbrechenden Medium.

Man kann die lineare Schwingung P in die elliptisch polarisierten Schwingungen Q und Q' zerlegt denken, zwischen denen unter dem Einflusse des Mediums eine Phasendifferenz ε auftritt. Wenn der Winkel QQx gleich 2μ ist, so wird die Elliptizität für Q gleich $\operatorname{tg} \mu$. Man beachte, daß lediglich das Amplitudenverhältnis durch die geometrische Betrachtungsweise korrekt wiedergegeben wird, nicht aber die absoluten Amplituden.

Man entnimmt bereits dem Diagramm, daß eine einfache Beziehung zwischen der Phasendifferenz Δ der austretenden Schwingung und der

eigenen Phasendifferenz Δ_0 des Mediums nicht wahrscheinlich ist.

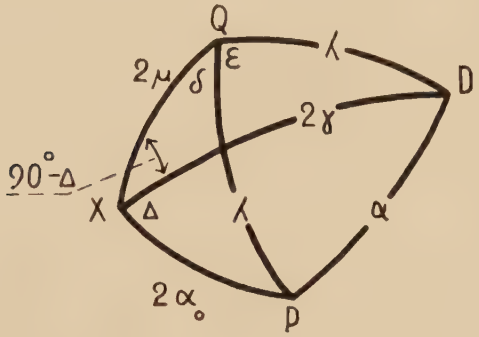


Fig. 2. Vergrößertes Bild von $x\,P\,D\,Q$ in Fig. 1b.

Aus dem Dreieck PQx erhält man (vgl. Fig. 1b und Fig. 2)

$$\cos\lambda = \cos 2\mu \cos 2\alpha_0 \tag{13}$$

und aus demselben Dreieck, falls PQx als δ geschrieben wird

$$\operatorname{tg}\delta = \frac{\operatorname{tg} 2\alpha_0}{\sin 2\mu}. \tag{14}$$

Weiter folgt aus dem Dreieck DQx

$$\cos 2\gamma = \cos 2\mu \cos\lambda + \sin 2\mu \sin\lambda \cos(\delta + \varepsilon)$$

oder nach Einführung von λ und δ aus der vorstehenden Gleichung (1)

$$\cos 2\gamma = \cos 2\alpha_0 \left\{1 - 2\sin^2\frac{\varepsilon}{2}\sin^2 2\mu\right\} - \\ - \sin 2\mu \sin 2\alpha_0 \sin\varepsilon, \tag{15}$$

Δ ergibt sich aus demselben Dreieck:

$$\frac{\cos\Delta}{\sin(\delta+\varepsilon)} = \frac{\sin\lambda}{\sin 2\gamma}$$

oder nach Einsetzen von δ und λ aus der vorstehenden Gleichung

$$\cos\Delta = \frac{\cos\varepsilon \sin 2\alpha_0 + \sin\varepsilon \sin 2\mu \cos 2\alpha_0}{\sin 2\gamma}, \tag{16}$$

γ findet man aus (15).

Punkt D ist durch die Formeln (15) und (16) festgelegt. Die gesuchten Koordinaten von Punkt E erhalten wir wie folgt. Es seien B und A diejenigen Amplituden, welche bei Fehlen jeder Absorption auftreten, also dem Punkte D (Fig. 1b) entsprechen.

Sind B' und A' die Amplituden bei Vorliegen von Absorption, $\varkappa_B$ und $\varkappa_A$ die resp. Absorptionskonstanten, und Z der Weg im Medium, so ist

$$\begin{aligned} B' &= B e^{-\varkappa_B Z} \\ A' &= A e^{-\varkappa_A Z} \\ \operatorname{tg}\gamma' &= \frac{B'}{A'} = \frac{B}{A} e^{-(\varkappa_B - \varkappa_A) Z} = (\operatorname{tg}\gamma)\,\varrho \end{aligned} \tag{17}$$

In der sphärischen Darstellung sind die Sehnen Ex und Ey nicht identisch mit B' und A', aber es gilt $\frac{B'}{A'} = \frac{Ex}{Ey}$. Die Formeln (16) und (17) enthalten die gesuchte Lösung; sie drücken die Koordinaten Δ und γ der austretenden Schwingung durch die Konstanten Δ_0, α_v und ϱ des Mediums aus.

Ein Vergleich mit den vorher erhaltenen Resultaten: Gleichung (10) kann geschrieben werden

$$\operatorname{tg}\gamma' = \varrho \operatorname{tg}\gamma;\quad \operatorname{tg}^2\gamma = \frac{\sin^2\alpha_0 + \cos 2\alpha_0 \sin^2\frac{\varepsilon}{2}\sin^2 2\mu + \frac{\sin 2\alpha_0}{2}\sin 2\mu \sin\varepsilon}{\cos^2\alpha_0 - \cos 2\alpha_0 \sin^2\frac{\varepsilon}{2}\sin^2 2\mu - \frac{\sin 2\alpha_0}{2}\sin 2\mu \sin\varepsilon}$$

aber

$$\cos 2\gamma = \frac{1 - \operatorname{tg}^2\gamma}{1 + \operatorname{tg}^2\gamma} = \cos 2\alpha_0 \left\{1 - 2\sin^2\frac{\varepsilon}{2}\sin^2 2\mu\right\} - \sin 2\mu \sin 2\alpha_0 \sin\varepsilon,$$

welcher Ausdruck mit Gleichung (15) identisch ist.

Die Übereinstimmung läßt sich auch für die Ausdrücke der Phasendifferenz der Schwingungen aufzeigen.

Aus Gleichung (16) ersehen wir, daß die Phasendifferenz der Schwingungskomponenten parallel und senkrecht zum Hauptabschnitt mit dem Polarisatorazimut variiert. Dies ist für ein aktives doppelbrechendes Medium charakteristisch. Bei nichtaktiven Substanzen ist Δ vom Polarisatorazimut unabhängig.

III. Berechnung der Konstanten des Mediums aus Versuchsergebnissen.

Nach diesen Darlegungen über die Einwirkung eines doppelbrechenden, absorbierenden und aktiven Mediums auf eine linear polarisierte Welle wollen wir die Konstanten Δ_0, α_v' und ϱ des Mediums aus experimentellen Daten (Δ, $\operatorname{tg}\gamma'$) zu berechnen versuchen. Dieses Problem liegt nicht ganz so einfach wie das früher behandelte. Wir wollen von der allgemeinsten Annahme ausgehen, daß auch die Aktivität α_v' in diesem künst-

lich doppelbrechenden Medium unbekannt sei und einen von der natürlichen Aktivität α_v der nicht strömenden Flüssigkeit verschiedenen Wert habe. Gleichung (10) können wir schreiben

$$\operatorname{tg}\gamma' = \varrho \operatorname{tg}\gamma;\ \cos 2\gamma = \cos 2\alpha_0 \left(1 - 2\sin^2\frac{\varepsilon}{2}\sin^2 2\mu\right) - \sin 2\mu \sin 2\alpha_0 \sin^2\varepsilon \qquad (18)$$

und Gleichung (11)

$$\Delta = \delta'' - \delta' = f(\alpha_0 \mu \varepsilon), \qquad (19)$$

ferner ist

$$\varepsilon^2 = \Delta_0^2 + (2\alpha_v')^2;\quad \operatorname{tg} 2\mu = \frac{2\alpha_v'}{\Delta_0}.$$

Hier haben wir die künstliche Aktivität α_v' eingeführt. Es sind drei Unbekannte vorhanden: ϱ, μ und ε oder ϱ, Δ_0 und α_v', aber nur zwei Gleichungen, und zur Auflösung bedarf es weiterer experimenteller Daten. Diese erhalten wir in folgender Weise. Dreht man das System Polarisator—Analysator um einen Winkel $\frac{\pi}{2}$, mit anderen Worten $2\alpha_0' = 2\alpha_0 + \pi$ (alle Winkel vom Hauptschnitt des Mediums gerechnet) und bestimmt den Amplitudenwinkel, so ergibt sich $-\operatorname{tg}\gamma'' = \frac{\varrho}{\operatorname{tg}\gamma}$. Aus Gleichung (10) folgt

$$\frac{B''}{A''} = \frac{\varrho}{\operatorname{tg}\gamma},\ \text{also}\ -\operatorname{tg}\gamma'' = \frac{\varrho}{\operatorname{tg}\gamma};$$

hieraus erhält man mit (18)

$$\varrho^2 = -\operatorname{tg}\gamma'\operatorname{tg}\gamma'' \qquad (20)$$

und nach Division mit demselben Ausdruck

$$\operatorname{tg}^2\gamma = -\frac{\operatorname{tg}\gamma'}{\operatorname{tg}\gamma''}. \qquad (21)$$

Bequem ist die Einführung eines Winkels $\gamma''' = \gamma'' - \frac{\pi}{2}$, da γ''' oft nahe gleich γ' ist.

$$\varrho^2 = \frac{\operatorname{tg}\gamma'}{\operatorname{tg}\gamma'''};\ \operatorname{tg}^2\gamma = \operatorname{tg}\gamma'\operatorname{tg}\gamma'''. \qquad (22)$$

Die nunmehr gewonnene Kenntnis von ϱ und γ gestattet Lösung des Gleichungssystems (18) und (19) nach ε und μ. Das Verfahren ist äußerst umständlich, und die Aufsuchung einer Lösung direkt mittels der geometrischen Methode ist bedeutend einfacher.

Der Vollständigkeit wegen leiten wir auch die Ausdrücke für ϱ und γ ab, obwohl die Gleichungen dieselben sind wie vorher. Sind B und A die Amplituden, welche bei Fehlen von Absorption auftreten sollten, und B' resp. A' diejenigen bei deren Vorhandensein, so ist, wenn $\varkappa_B$ und $\varkappa_A$ die resp. Absorptionskonstanten und z den Weg im Medium bedeuten,

$$\frac{B'}{B} = l = e^{-\varkappa_B z};\ \frac{A'}{A} = k = e^{-\varkappa_A z}.$$

Wie vorher wird erst γ' und dann nach Drehung des Polarisators um einen Winkel $\frac{\pi}{2}$, γ'' bestimmt. In der sphärischen Darstellung (Fig. 3a und 3b) treten nicht B' und A' resp. B'' und A'' auf, sondern B_1' und A_1' resp. B_1'' und A_1''

$$\operatorname{tg}\gamma' = \frac{B'}{A'} = \frac{B_1'}{A_1'};\ -\operatorname{tg}\gamma'' = \frac{B''}{A''} = \frac{B_1''}{A_1''};\ \operatorname{tg}\gamma = \frac{B}{A}$$

$$\frac{\operatorname{tg}\gamma'}{\operatorname{tg}\gamma} = \frac{B'/A'}{B/A} = \frac{B'/B}{A'/A} = \frac{l}{k} = \varrho;\ \frac{-\operatorname{tg}\gamma''}{\operatorname{ctg}\gamma} = \frac{B''/A''}{A/B} = \frac{B''/A}{A''/B} = \frac{l}{k} = \varrho$$

$$\varrho^2 = -\operatorname{tg}\gamma'\operatorname{tg}\gamma'';\ \operatorname{tg}^2\gamma = \frac{-\operatorname{tg}\gamma'}{\operatorname{tg}\gamma''}.$$

Die Umstände werden vielleicht etwas übersichtlicher, wenn man sich das Polarisatorazimut fest und das Medium gedreht vorstellt (Fig. 4). Man kann einen Winkel

$$\gamma''' = \gamma'' - \frac{\pi}{2};\ 2\gamma''' = E''y_1$$

einführen.

$$\varrho^2 = \frac{\operatorname{tg}\gamma'}{\operatorname{tg}\gamma'''};\ \operatorname{tg}^2\gamma = \operatorname{tg}\gamma'\operatorname{tg}\gamma''' \qquad (22a)$$

und erhält weiterhin aus dem Dreieck QPx (Fig. 2)

$$\cos\lambda = 2\mu\cos 2\alpha_0, \qquad (23)$$

sowie aus dem Dreieck DQx

$$\cos\lambda = \cos 2\mu\cos 2\gamma + \sin 2\mu\sin 2\gamma\sin\Delta$$

oder

$$\operatorname{tg} 2\mu = \frac{\cos 2\alpha_0 - \cos 2\gamma}{\sin 2\gamma \sin\Delta}. \qquad (24)$$

Aus dem Dreieck DPQ ergibt sich (a ist der Bogen des Großkreises zwischen D und P, also nicht der Kreisbogen mit dem Radius λ)

$$\cos a = \cos^2\lambda + \sin^2\lambda\cos\varepsilon,$$

sowie aus dem Dreieck DPx

$$\cos a = \cos 2\alpha_0\cos 2\gamma + \sin 2\alpha_0\sin 2\gamma\cos\Delta.$$

Diese letzten Gleichungen liefern

$$\cos\varepsilon = \frac{\cos 2\alpha_0\cos 2\gamma + \sin 2\alpha_0\sin 2\gamma\cos\Delta - \cos^2\lambda}{\sin^2\lambda}$$

oder falls λ mit Hilfe von (23) eliminiert und μ als aus Gleichung (24) bekannt angenommen wird

$$\cos\varepsilon = \frac{\cos 2\alpha_0\cos 2\gamma + \sin 2\alpha_0\sin 2\gamma\cos\Delta - \cos^2 2\mu\cos^2 2\alpha_0}{1 - \cos^2 2\mu\cos^2 2\alpha_0}. \qquad (25)$$

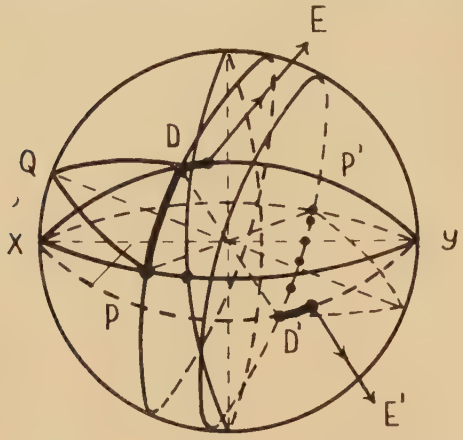


Fig. 3a. Die linearpolarisierten Schwingungen P respektiv P' werden durch das Medium in die elliptischen Schwingungen P respektiv P' verwandelt.

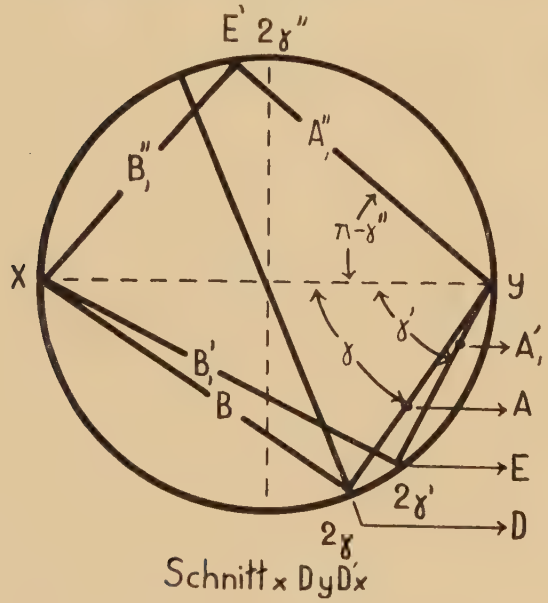


Fig. 3b. Schnitt $x\,E\,y\,E'x'$ von Fig. 3a.

Schließlich erhält man die Konstanten des Mediums aus den Ausdrücken

$$\Delta_0^2 + (2\,\alpha_v')^2 = \varepsilon^2$$

$$\frac{2\,\alpha_v'}{\Delta_0} = \operatorname{tg} 2\mu.$$

Wenn $\alpha_v' \neq \alpha_v$ bedeutet dies eine Änderung der Aktivität durch die Strömung.

Spezialfall. Darf die Absorption vernachlässigt werden, so ist ohne weiteres $\gamma' = \gamma$ und die Gleichungen (24) und (25) sind anwendbar.

Bei einem Polarisatorazmiut $\alpha_0 = 0$ darf der Amplitudenabsorptionseffekt unter gewissen Umständen außer Betracht gelassen werden. Den

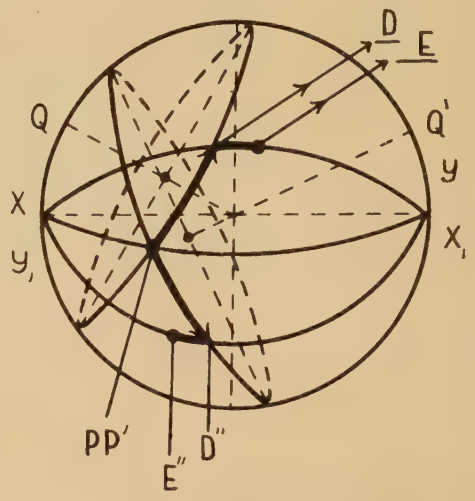


Fig. 4. Drehung des Mediums bei feststehendem Polarisator.

Amplitudeneffekt haben wir als das Verhältnis $\varrho = \frac{\operatorname{tg}\gamma'}{\operatorname{tg}\gamma}$ definiert, und γ' hat häufig einen von γ nicht sehr abweichenden Wert. Wir können setzen $\gamma' = \gamma + d\gamma$, $\varrho = \frac{\operatorname{tg}(\gamma + d\gamma)}{\operatorname{tg}\gamma}$ oder $d\gamma = \frac{(\varrho - 1)\operatorname{tg}\gamma}{1 + \varrho \operatorname{tg}^2\gamma}$; für kleine Werte des Amplitudenwinkels γ dürfen wir von Berücksichtigung des Amplitudeneffektes absehen, falls es uns nur auf die Konstanten ε und μ ankommt. Aus (24) und (25) erhalten wir

$$\operatorname{tg} 2\mu = \frac{\operatorname{tg}\gamma}{\sin\Delta}; \quad \cos\frac{\varepsilon}{2} = \cos\Delta\cos\gamma$$

und die künstliche Aktivität α_v' ergeben sich wie vorher aus ε und μ.

Bestimmung der Achsenrichtung.

Fällt das Schwingungsazimut des Polarisators mit einer Hauptschwingungsrichtung zusammen, so wird das austretende Licht elliptisch polarisiert. Mit gekreuzten Nikols erhält man keine Auslöschung. In zwei Polarisatorlagen ist das Licht linear polarisiert, und sein Auslöschungsazimut A weicht vom Schwingungsazimut (P) des Polarisators ab. Die Achsenrichtung ist durch A und P gegeben. Sie hat ein Azimut $\frac{PA}{2}$ von P aus gerechnet. Ist der Amplitudenwinkel klein, und darf die Amplitudenabsorption vernachlässigt werden, so liefert eine Bestimmung von AP eine

Beziehung zwischen den Konstanten des Mediums. Unter der Annahme eines Polarisatorazimutes $-\alpha_0$ und eines Azimutes α_0 des aus dem Medium austretenden linear polarisierten Lichtes, welches hier mit dem Amplitudenwinkel γ identisch ist, ist

$$\operatorname{tg} \frac{\varepsilon}{2} \sin 2\mu = \operatorname{tg} 2\alpha_0.$$

Vergleiche die stereographische Projektion in Fig. 5.

$$PQA = \varepsilon; \quad Qx = 2\mu; \quad Ax = 2\alpha_0 = 2\gamma;$$
$$Px = -2\alpha_0.$$

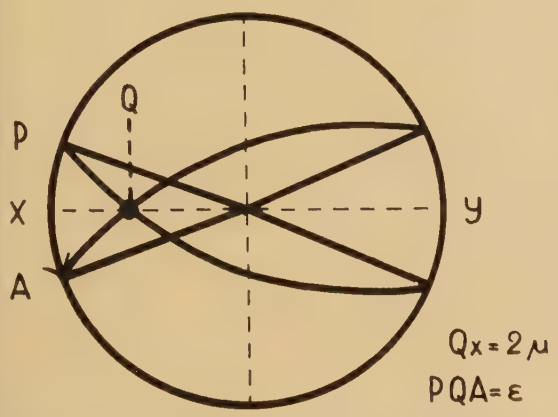


Fig. 5. Stereographische Projektion der sphärischen Darstellung über Bestimmung von Achsenrichtung.

Lösungen mit kompensierter Aktivität.

Eine Möglichkeit zur Bestimmung der Konstanten des Mediums, Eigendoppelbrechung und Amplitudenverhältnis besteht in der Untersuchung einer Lösung mit kompensierter Aktivität. Man verdünnt die aktive Flüssigkeit mit einer anderen von entgegengerichteter Drehung, so daß eine Drehung Null resultiert. Die Strömungsdoppelbrechung kann in gleicher Weise wie bei einer nicht aktiven Substanz studiert werden. Doch sei betont, daß in jedem Falle festgestellt werden muß, ob künstliche Aktivität auftritt. Ferner dürfte die Auffindung einer geeigneten Kompensationsflüssigkeit nicht immer möglich sein. Jedenfalls ist das Verfahren zur Verifizierung gewisser oben gemachter, möglicherweise etwas primitiver Ansätze verwertbar.

Zusammenfassung.

Es werden die Methoden für Bestimmung von Konstanten behandelt, durch welche ein aktives und absorbierendes Medium mit Strömungsdoppelbrechung charakterisiert ist. Von diesen Konstanten ist nicht nur die Eigenphasendifferenz, sondern auch die in gewissen hochmolekularen Systemen unter dem Einflusse der Strömung zustande kommende erzwungene Aktivität für die Feststellung der Symmetrie der Molekel von Interesse.

Strukturmechanik zähelastischer Kontinua, V.

Viskosität und Molekulargewicht.

Von H. Umstätter (Ploesti, Rumänien). (Eingegangen am 1. Juli 1941)

Viskosimetrische Molekulargewichtsbestimmungen sind wiederholt Gegenstand eingehender Untersuchungen gewesen (1). In der Kolloidchemie bzw. in der sog. makromolekularen Chemie spielt diese Methode der Strukturerforschung eine wichtige Rolle. Die einfache Meßmethodik und die relativ starken Viskositätseffekte, die hochmolekulare Stoffe schon in ganz verdünnten Lösungen hervorrufen, lassen diese Methoden zur Bestimmung des Molekulargewichtes geradezu prädestiniert erscheinen.

Aber auch bei der Bestimmung mittlerer Molgewichte ist es für die Konstitutionserforschung von Bedeutung, möglichst genaue Molekulargewichtsbestimmungen ausführen zu können. Wie sehr die Unterscheidung zwischen zwei verschiedenen Kohlenwasserstofftypen mit steigendem Molekulargewicht von der Genauigkeit der Molekulargewichtsbestimmung abhängt, zeigt anschaulich das Diagramm 1, in dem die Wasserstoffgehalte der Kohlenwasserstoffe $C_nH_{2n\pm x}$ als Funktion des Molekulargewichtes aufgetragen sind.

Es hat daher nicht an Versuchen gefehlt, auch in diesem Bereich Beziehungen zwischen Viskosität und Molekulargewicht aufzustellen. Eine bekannte Methode aus der letzten Zeit stammt von Keith und Roess (2). Es handelt sich hier um ein Diagramm, auf dem die um eine Konstante korrigierten doppelten Logarithmen der Viskosität bei 100′ F als Funktion des Molekulargewichtes für jeden Kohlenwasserstoff von bestimmter Viskosität bei 210′ F aufgetragen sind. Jede dieser absteigenden Kurven gilt für eine bestimmte Viskosität bei 210′ F. Nach diesem Diagramm müßten Kohlenwasserstoffe mit einer bestimmten Viskositätskurve auch gleiches Molekulargewicht aufweisen. Der Sinn, der diesem

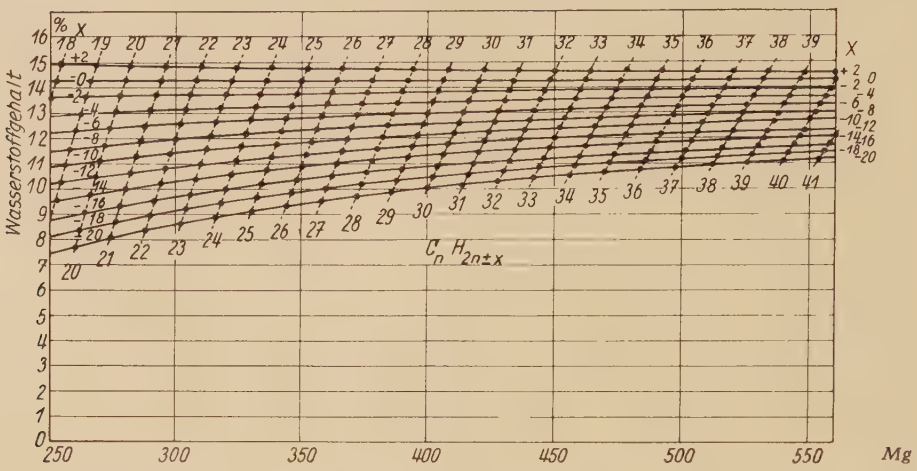


Fig. 1. Wasserstoffgehalte verschiedener Kohlenwasserstoffe als Funktion des Molgewichtes.

Diagramm zugrunde liegt, ist offenbar der, daß mit steigendem Molekulargewicht die Viskosität zu-, die Steilheit der Viskositätskurve abnimmt. Um dies nachzuprüfen, wurden in der Tabelle I eine Reihe von reinen Kohlenwasserstoffen aus der Literatur (3) gesammelt und ihre Viskositäten und Steilheiten sowie ihr Molekulargewicht gegenübergestellt. Die Steilheiten sind nach der in einer früheren Mitteilung abgeleiteten Beziehung (4) errechnet:

$$Ar \cdot sh \cdot \ln \eta/\eta_0 = K \cdot \ln T_0/T. \qquad (1)$$

worin η Viskosität bei der Temperatur T, η_0 Viskosität bei der Temperatur T_0, eine von der kritischen Temperatur nicht sehr entfernte Größe, bedeuten. Für η_0 wurde der Einfachheit halber rund 1 Millipoise angenommen, ein Wert, der dem wirklichen sehr nahekommen dürfte. Man sieht aus dieser Tabelle, daß die von Keith und Roess aufgestellte Gesetzmäßigkeit in vielen Fällen recht gut stimmt, indem in der Tat viele Isomere gleiche Viskositäten und Steilheiten aufweisen; z. B. die Xylole oder die Isomeren mit Molekulargewicht 386 oder 446 usw. Man sieht aber auch, daß es einige Isomere gibt, bei denen diese Gesetzmäßigkeit ganz und gar nicht zutrifft; z. B. bei den Isomeren mit Molekulargewicht 404. Dihydrodi-β-oktylanthrazen und 1:1 Diphenyloktadedezen-1, wo weder die Viskositäten noch die Steilheiten übereinstimmen. Dazwischen liegen eine Reihe von Kohlenwasserstoffen, wo mäßigere Abweichungen zu verzeichnen sind.

Dies ist nicht erstaunlich, wenn man berücksichtigt, daß die Steilheit K der Viskositätstemperaturkurve eigentlich einen Quotienten aus einem Molekülquerschnitt und einem gleichdimensionalen thermischen Nenner darstellt

$$K = \frac{\Delta y^2}{a\tau}. \qquad (2)$$

Man sieht, wie sehr die Steilheit und damit auch die Viskosität mit dem Molekülquerschnitt zunimmt, während die Relaxationszeit τ die Steilheit verringert. Wächst daher das Molekulargewicht eines Kohlenwasserstoffes, ohne daß sein Molekülquerschnitt sich verändert, also etwa nur durch Verlängerung der Kette, dann trifft die Forderung von Keith und Roess zu, die Viskosität wächst nur nach Maßgabe der kritischen Temperatur T_0 an, während die vergrößerte Relaxationszeit bei hochmolekularen Kohlenwasserstoffen eine flachere Kurve ergibt. Wird jedoch der Molekülquerschnitt durch Hinzukommen von verzweigten Seitenketten oder gar mehrfacher Ringsysteme vergrößert, so steigt die Viskosität und die Steilheit nach Maßgabe der zweifachen Exponentialfunktion $Ar \cdot sh \cdot \ln \eta/\eta_0$ enorm an, wie dies bei den Kohlenwasserstoffen Dihydroisoamylanthrazen und Dihydrodiäthylanthrazen sehr auffällig zutage tritt. Die sperrigen Dreiringsysteme oder auch mehrfach verzweigte Seitenketten weisen daher die höchsten Viskositäten und Steilheiten auf, während die langgestreckten, einkettigen Paraffine oder auch Naphthenparaffine, ja selbst Paraffinaromaten niedrige Viskositäten und Steilheiten zeigen. Man sieht ferner, daß zwischen dem Viskositätsverhalten und dem Sättigungscharakter überhaupt kein eindeutig erkennbarer Zusammenhang besteht. Die hydrierten Kohlenwasserstoffe haben in der Regel etwas erhöhte Viskosität, ohne daß jedoch eine Beziehung zwischen Viskosität und Wasserstoffgehalt bestünde. Die Viskosität und ihr Temperaturverhalten ist vielmehr in erster Linie von der Form der Moleküle abhängig. Es ist daher verständlich, daß eine Methode zur direkten Bestimmung des Molekulargewichtes der unverdünnten Kohlenwasserstoffe ohne vorherige

Kenntnis ihrer stereochemischen Struktur nicht mit Sicherheit möglich ist. Überhaupt ist eine strenge Abgrenzung der Molekularräume sich teilweise berührender Moleküle, die sich mit ihren Molekularkräften überlagern, prinzipiell nicht möglich. Auf diesen Umstand ist früher schon hingewiesen worden, als die Zustandsgleichung der Flüssigkeiten diskutiert wurde (6).

Im verdünnten Zustande dagegen, wo die Moleküle sich gegenseitig nicht mehr berühren, sondern stets die gleichen Lösemittelmoleküle dazwischen liegen, ist die Zerreißfestigkeit der Flüssigkeit nur von den Lösemittelmolekülen abhängig, und der Binnendruck in der Zustandsgleichung der Flüssigkeiten ist für Lösung und Lösemittel gleich. Hat man diesen ein für allemal bestimmt, dann ist die kritische Temperatur allein maßgebend für das Molvolumen der Lösung, wie aus der Zustandsgleichung hervorgeht:

$$\frac{M \cdot P}{\varrho} = R'(T_0 - T), \tag{3}$$

worin M Molgewicht, P Binnendruck bei der Temperatur T, ϱ Dichte, R' Gaskonstante und T_0 absolute kritische Temperatur bedeuten. Die Molekulargewichtsbestimmung könnte daher durch Bestimmung der Erhöhung der kritischen Temperatur erfolgen. Da dies experimentell recht umständlich ist, soll im folgenden ein anderer Weg aufgezeigt werden.

Zu dem Zwecke gehen wir aus von dem ersten Hauptsatz der Thermodynamik

$$A - U = Q,$$

worin A die geleistete Arbeit, U die Abnahme der Gesamtenergie und Q die als Ausgleich zugeführte Wärme bedeuten. Wendet man diese Beziehung auf Reibungsvorgänge an, bei denen nicht Arbeit geleistet, sondern aufgewendet wird, und diese zerstreut und in Form von Wärme wieder frei wird, so bedeutet denn auch U sinngemäß die Zunahme der Gesamtenergie, falls irgendwie welche in Form von elastischen Spannungen in dem System aufgespeichert werden sollte.

Allenfalls ist gemäß der Gleichung von Helmholtz

$$A - U = T \cdot dA/dT$$

auch hier der Temperaturkoeffizient der maximalen Arbeit gleich der Differenz aus der aufgewendeten mechanischen Arbeit und der Zunahme der Gesamtenergie des Systems. Aus (4) und (5) ergibt sich

$$Q = T \cdot dA/dT. \tag{6}$$

Setzt man für A nach der Newton'schen Definitionsgleichung die Reibungsarbeit als Produkt der Scherelastizität über das Molvolumen ein, so erhält man die pro Mol geleistete Arbeit, die nötig ist, dieses Gegeneinander zu verschieben. Es ist dies eine Arbeit, die kleiner sein muß als die Verdampfungsarbeit, bei der das Molekül vollständig aus dem Verband der benachbarten Moleküle herausgehoben und ins Unendliche des Gasraumes befördert wird. Wir wollen diese Arbeit die Kohäsionswärme nennen, in Anlehnung an eine in früheren Arbeiten gewählte Bezeichnung. Ihr Wert ist gegeben durch

$$A = \frac{E \cdot M}{\varrho} = \frac{\eta\, dv \cdot M}{dy\, \varrho}, \tag{7}$$

worin E die Scherelastizität, ϱ die Dichte, M das Molgewicht, η die Viskosität und dv/dy das Geschwindigkeitsgefälle bedeuten. Das Molekulargewicht läßt sich aus der Zustandsgleichung substituieren (5) so, daß sich ergibt

$$A = \eta \frac{dv \cdot R'(T_0 - T)}{dy \cdot P}. \tag{8}$$

Setzt man diese Größen in die Gleichung (6) ein, so wird daraus

$$Q = T \frac{d\eta\, dv \cdot R'(T_0 - T)}{dT \cdot dy \cdot P}. \tag{9}$$

Setzt man für $v = ds/dt$ und für $d/dt = 1/\tau$ die Relaxationszeit, so wird aus

$$Q = T \frac{d\eta\, ds \cdot R'(T_0 - T)}{dT \cdot dy\, \tau\, P}. \tag{10}$$

Zwischen dem ungeordneten Binnendruck, der als Zerreißfestigkeit der Flüssigkeit derjenigen Kraft pro Flächeneinheit gleichkommt, die nötig ist, um die Moleküle der Flüssigkeit über die Grenze zu entfernen, über der die Molekularattraktion mit der Entfernung abnimmt, und der Scherelastizität besteht folgende Beziehung:

$$P = E \cdot ds/dy, \tag{11}$$

woraus hervorgeht, daß es sich hier um eine gerichtete Größe handelt, die unter Umständen je nach der Form der Moleküle vom Binnendruck verschieden sein kann. Setzt man diese in die Formel (10) ein, so erhält man

$$Q = T \frac{d\eta\, R'(T_0 - T)}{dT \cdot E\, \tau}. \tag{12}$$

Erinnert man sich daran, daß die Viskosität nach Maxwell gleich dem Produkt aus Scherelastizität und Relaxationszeit ist

$$\eta = E \cdot \tau \tag{13}$$

und setzt diese Beziehung in die Gleichung (12) ein, so erhält man

$$Q = T \frac{d\eta\, R'(T_0 - T)}{\eta\, dT}. \tag{14}$$

Tabelle I.

Kohlenwasserstoffe	Formel	Molgewicht	Proz. Wasserstofflsg.	Millipoise Viskositäten bei: 0° C	20° C	50° C	80° C	100° C	Steilheit
Inden	C_9H_8	116	6,90	29,38	18,16	10,52	7,345	5,945	1,73
Hydrinden	C_9H_{10}	118	8,47	22,39	14,93	9,185	6,636	5,42	1,68
Naphthalin	$C_{10}H_8$	128	6,25	—	24,83	14,22	9,64	7,61	1,71
1, 2, 3, 4 Tetrahydronaphthalin	$C_{10}H_{12}$	132	9,09	36,06	22,34	12,56	8,67	6,98	1,67
Dekahydronaphthalin	$C_{10}H_{18}$	138	13,03	41,69	26,30	14,66	9,91	7,815	1,71
Dizyklopentyl	$C_{10}H_{18}$	138	13,03	19,23	14,03	9,185	6,775	5,60	1,57
α-Methylnaphthalin	$C_{11}H_{10}$	142	7,05	61,09	33,34	16,79	11,02	8,67	1,71
β-Methylnaphthalin	$C_{11}H_{10}$	142	7,05	—	25,64	13,61	9,10	7,21	1,77
Phenylzyklopentan	$C_{11}H_{14}$	146	9,59	26,67	17,78	10,86	7,85	6,47	1,54
Zyklohexylzyklopentan	$C_{11}H_{20}$	152	13,16	46,45	27,23	14,69	9,91	7,80	1,72
Diphenyl	$C_{12}H_{10}$	154	6,49	—	37,33	19,59	12,53	9,595	1,78
Phenylzyklohexan	$C_{12}H_{16}$	160	10,00	36,81	23,77	13,80	9,55	7,62	1,64
Dizyklohexyl	$C_{12}H_{22}$	166	13,25	74,13	40,27	19,95	12,79	9,82	1,75
Dibenzyl	$C_{14}H_{14}$	182	7,69	—	46,24	21,98	13,78	10,64	1,75
Dizyklohexyläthan	$C_{14}H_{26}$	194	13,40	179,9	81,28	32,66	19,01	14,09	1,82
Hexylnaphthalin	$C_{16}H_{20}$	212	9,44	239,3	88,4	32,8	17,3	12,6	2,10
Dihydrodiäthylanthrazen	$C_{18}H_{20}$	236	8,44	—	1570	173,0	51,76	—	3,29
Diisobutylnaphthalin	$C_{18}H_{24}$	240	10,00	—	472,1	85,11	34,20	22,49	2,38
1, 2, 3, 4 Tetrahydro 1, 4 diisobutylnaphthalin	$C_{18}H_{28}$	244	11,48	—	403	86,3	34,2	—	2,77
Dihexylnaphthalin	$C_{22}H_{32}$	296	10,82	1553	430	111,6	46,3	29,5	2,22
Dihydrodiisoamylanthrazen	$C_{24}H_{32}$	320	10,00	—	49200	1845	236,6	—	3,65
1, 1 Diphenylhexadezen 1	$C_{28}H_{40}$	376	10,64	1649	468	131	55,6	37	2,03
1, 1 Diphenylhexadekan	$C_{28}H_{42}$	378	11,12	1663	474	131	55,5	36,8	2,04
Trihexylnaphthalin	$C_{28}H_{44}$	380	11,58	3058	754	181,8	69,7	43,2	2,19
Oktadezylnaphthalin	$C_{28}H_{44}$	380	11,58	1245	425	133,5	59,6	39,2	1,95
Oktadezyltetrahydronaphthalin	$C_{28}H_{48}$	384	12,50	1241	426	135,5	60,8	40,2	1,92
1, 1 Dizyklohexylhexadekan	$C_{28}H_{54}$	390	13,85	2754	708	173	68,6	43,5	2,11
Oktadezyldekahydronaphthalin	$C_{28}H_{54}$	390	13,85	1546	520	163,5	72,1	47,0	2,12
5, 14 Diphenyloktadekadiene 5:13	$C_{30}H_{42}$	402	10,45	2540	644	156	61,8	39,8	2,13
1, 1 Diphenyloktadezen 1	$C_{30}H_{44}$	404	10,89	2111	594,5	160,8	65,3	41,4	2,11
Dihydrodi-β-oktylanthrazen	$C_{30}H_{44}$	404	10,89	—	14760	1151	247,5	—	2,95
1 Phenyl-2-benzylhepta-dezen 2	$C_{30}H_{44}$	404	10,89	4305	785	170,6	67,0	42,8	2,13
1, 1 Diphenyloktadekan	$C_{30}H_{46}$	406	11,33	1950	557,5	152	63,1	40,2	2,08
5, 14 Diphenyloktadekan	$C_{30}H_{46}$	406	11,33	3360	772	177	67,1	41,8	2,23
Oktadezyldiphenyl	$C_{30}H_{46}$	406	11,33	1820	572	168	71,5	46,1	1,90
1 Phenyl-2-benzylheptadekan	$C_{30}H_{46}$	406	11,33	3802	815	184	69,2	43,5	2,20
1 Zyklohexyl-2-hexahydrobenzylheptadekan	$C_{30}H_{58}$	418	13,87	2423	640	163	65,2	41,7	2,11
1 Butyloktadezen-l-ylnaphthalin	$C_{32}H_{50}$	434	11,52	2336	656	175	70,8	44,4	2,07
Dokosylnaphthalin	$C_{32}H_{52}$	436	11,93	2170	693	203	85,4	54,5	1,93
1 Butyloktadezylnaphthalin	$C_{32}H_{52}$	436	11,93	2695	748	196	77,8	44,9	2,02
1 Butyloktadezen-l-yltetrahydronaphthalin	$C_{32}H_{54}$	438	12,33	4118	1036	252	95,1	58,3	2,09
Dokosyltetrahydronaphthalin	$C_{32}H_{56}$	440	12,73	2140	689	207	87,6	56,3	1,90
1 Butyloktadezyltetrahydronaphthalin	$C_{32}H_{56}$	440	12,73	5112	1193	268	96,4	57,3	2,20
Dokosyldekahydronaphthalin	$C_{32}H_{62}$	446	13,90	2600	814	236	97,8	62,0	1,90

1 Butyloktadezyldekahydronaphthalin	$C_{32}H_{62}$	446	13,90	4166	1098	265,5	100,1	60,7	2,08
1 Phenyl-1-naphthyloktadezen 1	$C_{34}H_{46}$	454	10,13	15020	2606	448	138,7	77,7	2,31
1 Butyloktadezen-1-yldiphenyl	$C_{34}H_{52}$	460	11,31	4630	1170	279	104	63,0	2,09
1 Butyloktadezyl-diphenyl	$C_{34}H_{54}$	462	11,68	5303	1290	295	106,4	63,7	2,13
Dokosyldiphenyl	$C_{34}H_{54}$	462	11,68	2487	772	219	91,5	58,4	1,91
2 Butyleikosylnaphthalin	$C_{34}H_{56}$	464	12,18	3060	857	228	90,0	56,3	2,03
1 Butyloktadezyldiphenyl	$C_{34}H_{66}$	474	13,92	8658	1836	288,5	125,5	72,7	1,90
1 Äthyl-2-butyleikosen-1-ylnaphthalin	$C_{35}H_{58}$	478	12,13	5970	1403	299	108	65,0	2,12
1 Butyldokosen-1-ylnaphthalin	$C_{36}H_{58}$	490	11,83	2472	744	206,5	84,8	53,5	1,98
1 Butyldokosylnaphthalin	$C_{36}H_{60}$	492	12,20	2783	807	218	87,7	55,1	1,99
1 Äthyl-2-butyleikosylnaphthalin	$C_{36}H_{60}$	492	12,20	6965	1552	328	114	66,8	2,18
1 Butyldokosen-1-yltetrahydronaphthalin	$C_{36}H_{62}$	494	12,55	5546	1376	313	116	69,9	2,06
1 Butyldokosyltetrahydronaphthalin	$C_{36}H_{64}$	496	12,91	5948	1469	338	123,5	73,7	2,07
1 Butyldokosen-1-yldiphenyl	$C_{38}H_{60}$	516	11,63	6070	1495	354	129	79,6	2,04
1 Butyldokosyl-diphenyl	$C_{38}H_{62}$	518	11,97	7042	1703	380,5	136	79,7	2,08
1, 2 Dibutyleikosen-1-ylnaphthalin	$C_{38}H_{62}$	518	11,97	6334	1464	323	114	67,9	2,15
1, 2 Dibutyleikosyl-naphthalin	$C_{38}H_{64}$	520	12,31	7893	1709	350,5	120	70,3	2,19
Benzol	C_6H_6	78	7,69	9,015	6,515	4,365	3,17	2,655	2,19
Toluol	C_7H_8	92	8,70	7,64	5,835	4,17	3,135	2,665	1,99
Äthylbenzol	C_8H_{10}	106	9,43	8,77	6,68	4,785	3,595	3,05	1,88
o-Xylol	C_8H_{10}	106	9,43	11,02	8,13	5,56	4,11	3,445	1,87
m-Xylol	C_8H_{10}	106	9,43	8,015	6,165	4,445	3,375	2,885	1,86
p-Xylol	C_8H_{10}	106	9,43	8,455	6,425	4,58	3,435	2,91	1,93
n-Propylbenzol	C_9H_{12}	120	10,00	11,78	8,59	5,89	4,315	3,62	1,95
n-Butylbenzol	$C_{10}H_{14}$	134	10,45	14,78	10,50	7,015	5,045	4,20	1,82
Zetylbenzol	$C_{22}H_{36}$	300	12,00	—	109,2	47,5	26,8	—	1,84
Oktadezylbenzol	$C_{24}H_{42}$	330	12,73	290	132,5	57,0	30,8	22,2	1,78
1-Butyloktadezen-1-ylbenzol	$C_{28}H_{40}$	384	12,50	684,5	255	87,7	41,7	28,2	1,97
Dokosylbenzol	$C_{28}H_{50}$	386	12,96	707	255	86	40,5	29,3	1,86
1 Butyloktadezylbenzol	$C_{28}H_{50}$	386	12,96	783,5	281,5	94,0	43,9	29,5	1,98
1 Butyldokosen-1-ylbenzol	$C_{32}H_{56}$	440	12,73	435,5	232,5	112,1	64,4	47,7	1,36
1 Butyldokosylbenzol	$C_{32}H_{58}$	442	13,12	1382	454	139	60,5	39,5	1,99
Dioktadezylbenzol	$C_{42}H_{78}$	582	13,40	1864	718,5	247	113,1	75,1	1,66
1 Butyloktadezyl-1-butyloktadezen-1-ylbenzol	$C_{50}H_{92}$	692	13,29	5369	1564	419	162,6	99,2	1,86
Di-1-butyloktadezylbenzol	$C_{50}H_{74}$	694	13,54	5465	1530	399,5	151,5	92,2	1,92
Trioktadezylbenzol	$C_{60}H_{114}$	834	13,67	5813	1788	486	190,4	115,3	1,81
n-Butan	C_4H_{10}	58	17,23	2,08	1,72	1,37	1,14	1,02	2,02
n-Pentan	C_5H_{12}	72	16,65	2,82	2,31	1,805	1,47	1,30	2,10
n-Hexan	C_6H_{14}	86	16,27	3,98	3,19	2,415	1,915	1,675	2,09
n-Heptan	C_7H_{16}	100	16,00	5,20	4,11	3,05	2,335	1,975	2,25
n-Oktan	C_8H_{18}	114	15,78	7,015	5,395	3,845	2,885	2,43	2,13
n-Nonan	C_9H_{20}	128	15,62	9,69	7,09	4,87	3,60	3,055	1,93
n-Dekan	$C_{10}H_{22}$	142	15,50	12,98	9,07	6,015	4,255	3,57	1,98
n-Undekan	$C_{11}H_{24}$	156	15,38	17,25	11,68	7,465	5,265	4,35	1,88
n-Dodekan	$C_{12}H_{26}$	170	15,30	22,39	14,66	9,015	6,18	5,01	1,91
n-Tridekan	$C_{13}H_{28}$	184	15,22	—	15,5	—	—	—	—
n-Tetradekan	$C_{14}H_{30}$	198	15,15	—	21,78	12,59	8,32	6,61	1,85
n-Pentadekan	$C_{15}H_{32}$	212	15,09	61,94	35,16	18,58	11,72	9,27	1,76
n-Hexadekan	$C_{16}H_{34}$	226	15,03	—	45,29	23,44	13,68	10,23	1,99
n-Oktadekan	$C_{18}H_{38}$	254	14,95	—	—	—	59,45	40,9	1,81
n-Dotriakontan	$C_{32}H_{66}$	450	14,67	—	—	—	—	—	—

diese Beziehung ist wegen $dx/x = d \ln x$ auch wie folgt zu schreiben

$$Q = R' (T_0 - T)\, T \cdot d \ln \eta / dT. \qquad (15)$$

Diese Gleichung geht für $T = {}^1/_2\, T_0$ in eine Form über, die der Clausius-Clapeyron'schen Dampfdruckgleichung formell gleich ist, nämlich (6, 7)

$$Q = R'\, T^2 \cdot d \ln \eta / dT. \qquad (16)$$

Das bedeutet, daß es nur einen eng begrenzten Temperaturbereich gibt, in dem wir auch für die Viskosität formal die gleichen Beziehungen erwarten dürfen wie für den Dampfdruck. Wie weit sich dieser Bereich erstreckt, mag folgendes Zahlenbeispiel zeigen. Es sei die kritische Temperatur 600° C abs. und die Meßtemperatur 300° C abs., dann ist sowohl T^2 als auch $(T_0 - T)\, T$ gleich 90000. Für $T = 301$ wird nun $T^2 = 90601$, während $(T_0 - T)\, T = 89999$ beträgt, d. h. eine Abweichung von 0,67 Proz., bei $T = 310°$ C beträgt diese Abweichung 6,5 Proz. Werden daher die Messungen beim halben Werte der kritischen Temperatur ausgeführt, dann ist die Clausius-Clapeyron'sche Gleichung innerhalb eines Bereiches von $\pm$ 2° C bis zu einer Genauigkeit von 1,3 Proz. erfüllt.

Hat man Systeme, in denen sich die gesamte Reibungsarbeit in Wärme verwandelt, was bei Newton'schen Flüssigkeiten stets der Fall ist, dann ist $A = Q$, und damit wird aus Gleichung (15)

$$\frac{M \cdot E}{\varrho} = R' (T_0 - T)\, T \cdot d \ln \eta / dT. \qquad (17)$$

Da das Molekulargewicht temperaturunabhängig ist, so muß im Bereiche der halben kritischen Temperatur auch

$$\frac{E}{\varrho\, d \ln \eta / dT} = \text{temperaturunabhängig sein.} \qquad (17a)$$

Diese Temperaturunabhängigkeit erstreckt sich über einen erheblichen Bereich, wie folgendes Zahlenbeispiel zeigt. Für $T_0 = 600$ und $T = 300$ ist $(T_0 - T)\, T = 90000$, für $T = 325$ wird $(T_0 - T)\, T = 89375$, d. h. erst eine Abweichung von 0,78 Proz. Erst wenn man sich stärker aus dem Bereich der halben kritischen Temperatur entfernt, hat man größere Abweichungen zu erwarten. Man sieht dies auch am Verlauf der Viskositätstemperaturkurven, die im Bereiche $T = {}^1/_2\, T_0$ nur ganz schwache Krümmungen aufweisen. Wir können daher auch für die verdünnten Lösungen Gleichung (15) mit entsprechender Indizierung ansetzen

$$\frac{M_S E_S}{\varrho_S} = R' (T_{0S} - T)\, T \cdot d \ln \eta / dT. \qquad (18)$$

Man sieht, daß man sich hier wegen der Erhöhung der kritischen Temperatur nicht mehr im gleichen Zustand befindet. Man muß T erhöhen, um in den Bereich der halben kritischen Temperatur zu gelangen und damit übereinstimmende Zustände in Lösung und Lösemittel herzustellen. Die halbe kritische Temperatur der Lösung sei T_S. Für $T_S = {}^1/_2\, T_{0S}$ ist dann auch hier

$$\frac{M_S E_S}{\varrho_S} = R' T_S^2 \cdot d \ln \eta / dT, \qquad (19)$$

auch hier ist bei einer geringfügigen Erwärmung der Ausdruck temperaturunabhängig.

$$\frac{E_S}{\varrho_S\, d \ln \eta / dT}. \qquad (19a)$$

Der Differentialquotient

$$d \ln \eta / dT = \operatorname{tg} \alpha \qquad (20)$$

ist gleich dem Tangens an die Viskositätstemperaturkurve. Es leuchtet ein, daß der Wert desselben von dem Maßstab abhängt, in dem man die Kurve zeichnet. Wählt man den Maßstab so, daß

$$\operatorname{tg} \alpha = dy/ds, \qquad (21)$$

so ist wegen (11) der Tangens gleich

$$\operatorname{tg} \alpha = E/P \qquad (22)$$

dem Verhältnis von Scherelastizität zu Binnendruck. Setzt man diesen in die Gleichungen (15) und (19) ein, so erhält man die Zustandsgleichungen von Lösemittel und Lösung für die eng begrenzten Bereiche der halben kritischen Temperaturen

$$\frac{M \cdot E}{\varrho} = R' T^2 \quad \text{und} \quad \frac{M_S P_S}{\varrho_S} = R' T_S^2, \qquad (23)$$

sind die Lösungen nun so verdünnt, daß sich die Moleküle gegenseitig nicht mehr berühren, dann hängt die Zerreißfestigkeit der Lösung P_S nur noch von den Lösemittelmolekülen ab. Nimmt man nun noch an, daß sich die verdünnten Lösungen in gleicher Weise thermisch dehnen wie die Lösemittel, so ist für alle Temperaturen

$$\varrho_S = \varrho\, (1 + d\varrho) \qquad (24)$$

und daraus wird aus (23)

$$M \cdot P = \varrho\, R' T^2 \text{ und } M_S \cdot P_S = \varrho\, (1 + d\varrho)\, R' T_S^2 \qquad (23a)$$

Im Bereiche der halben kritischen Temperatur ist nun, wie wir wissen

$$P/\varrho = \frac{R' T^2}{M}$$

in engen Bereichen temperaturunabhängig. Sind nun T und T_S solch enge Temperaturbereiche, dann darf man nicht nur

$$P/\varrho = P_S/\varrho_S \qquad (25)$$

setzen, sondern auch über geringfügige Erwärmungen hinaus. Aus (23a) ergibt sich dann folgende wichtige Verhältnisgleichung

$$M : M_S/(1 + d\varrho) = T^2 : T_S^2. \qquad (26)$$

Diese Beziehung sagt aus, daß die Molekulargewichte (Volumina) zweier Flüssigkeiten mit gleichem Binnendruck sich verhalten wie die Quadrate ihrer halben absoluten kritischen Temperaturen.

Wie man aus obigen Ausführungen ersieht, hängt der Verlauf der Viskositätstemperaturkurve im Bereiche der halben kritischen Temperatur von dem Breiten-Längenverhältnis dy/ds der Moleküle ab. Nur wenn die Neigung der Kurve diesem Verhältnis gleich ist und wir im Bereiche der halben kritischen Temperatur vermessen, sind die Abszissenabschnitte T und T_s in absoluter Zählung den Molekulargewichten proportional. Wie man daraus ersieht, kann man über den Temperaturbereich, in dem gemessen werden soll, nicht beliebig verfügen. Es hat vielmehr ein jedes Lösemittel ein von seiner kritischen Temperatur und seiner Form abhängiges Temperaturgebiet, in dem allein Vergleiche angestellt werden können. Es handelt sich also auch hier um Fixpunktverschiebungen, wie bei der Gefrierpunktserniedrigung oder der Siedepunktserhöhung. Der Unterschied besteht lediglich darin, daß die von der Dampfdruckerniedrigung sich ableitenden Fixpunktverschiebungen entsprechend der hohen Werte der Verdampfungs- oder Schmelzwärmen temperaturempfindlicher sind als die von der Viskositätserhöhung sich ableitenden Fixpunktverschiebungen, welche infolge der geringen Kohäsionswärmen weniger temperaturempfindlich sind. Gerade deshalb aber eignen sie sich besonders zur Untersuchung höherer oder mittlerer Molekulargewichte, wo die osmotischen Methoden wegen ihrer Temperaturempfindlichkeit zu ungenau werden. In welchem Maße dies der Fall ist, zeigt die im folgenden abzuleitende explizite Beziehung zwischen Molgewicht der gelösten Substanz und der Fixpunktverschiebung. In Formel (23) ist M_s das Molgewicht der Lösung. Hieraus errechnet sich das des gelösten Stoffes nach folgendem Schema

$$1/M_s = x/\mathfrak{M} + (1-x)/M \qquad (26a)$$

oder daraus unter Berücksichtigung von Formel (21)

$$\mathfrak{M} = \frac{x \cdot M \varrho_s \cdot T_s^2}{\varrho T^2 - (1-x)\varrho_s \cdot T_s^2}. \qquad (26b)$$

Es ergibt sich also aus obiger Beziehung ein um so größeres Molgewicht, je höher man erwärmen muß, um auf korrespondierende Zustände zu kommen. Dies wird im allgemeinen um so mehr der Fall sein, je stärker die Viskosität bei der Auflösung erhöht wurde und je flacher die Neigung der Lösungskurve durch die Auflösung geworden ist. Aber auch die Dichte spielt eine Rolle; je stärker diese erhöht wurde, desto größere Molgewichte errechnen sich bei sonst gleichen Daten. Was man hierbei daher bestimmt, ist eigentlich ein Molvolumen, welches erst auf das Molgewicht umgerechnet werden muß. Man sieht, daß diese Methode besonders geeignet ist, um hochmolekulare Stoffe zu untersuchen, da die Temperaturerhöhungen mit dem Molekulargewicht wachsen, bzw. es können bei gegebener Temperaturerhöhung verdünntere Lösungen untersucht werden. Freilich steigert sich auch hier nicht etwa die Genauigkeit der Bestimmung mit wachsendem Molekulargewicht, sondern sie nimmt ebenso ab wie bei den Beckmann'schen Methoden. Allein der hohe Wert der Konstanten $M T_s^2$ läßt unschwer erkennen, daß die Differenz im Nenner bedeutend größer wird als die Temperaturdepression im gleichen Lösemittel bei den Beckmann'schen Methoden für gleiches Molgewicht. In der Fig. 2 sind theoretische Kurven für die kryoskopische und die viskosimetrische Molekulargewichtsbestimmung bei verschiedenen Konzentrationen gegenübergestellt. Als Lösemittel wurde in beiden Fällen Benzol gewählt, um besser vergleichen zu können. Man sieht, daß man bei der viskosimetrischen Methode mit einer etwa 5mal gröberen Temperaturmessung auskommt als bei der kryoskopischen Methode, dagegen ist die viskosimetrische Methode nahezu zehnmal empfindlicher gegen Konzentrationsunterschiede als die kryoskopische Methode. Ein Nachteil ohne prinzipielle Bedeutung, da die Wägegenauigkeit leichter gesteigert werden kann als die Genauigkeit einer Temperaturmessung. Dieser Umstand spricht ferner für die Verwendung schwerflüchtiger Lösemittel, um etwaige Verdampfungsverluste zu beschränken. Aus der Reihe der Kohlenwasserstoffe dürfte Dekan mit einer kritischen Temperatur von ca. 625° C abs., das bei 173° C siedet, entsprechen, da es schwer flüchtig ist und $^1/_2\, T_0$ bei rund $39^1/_2$ C° liegt. Technisch wird es in der Regel genügen, eine zwischen 168—178° C übergehende, mit viel Schwefelsäure von Aromaten befreite, nur C_{10} isomere enthaltende Fraktion zu verwenden. Das genaue Molgewicht kontrolliert man am besten mittels Refraktometer; da die Refraktionsäquivalente von Wasserstoff relativ groß sind, können unter der Voraussetzung, daß nur C_{10} isomere ohne Doppelbindungen vorliegen, noch sehr geringe Molgewichtsunterschiede erkannt werden.

Praktisch gestaltet sich eine solche Molgewichtsbestimmung wie folgt: Zuerst bestimmt man die Viskositätstemperaturkurve des reinen

Lösemittels und dann die der Lösung. Die Lösung wird bei mittleren Molgewichten etwa in einer Konzentration von 3 Proz. bereitet. Man bestimmt ferner auch die Dichte von Lösung und Lösemittel. Trägt man die Logarithmen der Viskositäten in einem solchen Maßstab auf, daß im Punkte $T = {}^1/_2\, T_0$ die Neigung der Kurve gleich dy/ds ist, dann schneidet das Lot auf die Tangente der Kurve die Lösungskurven bei verschiedenen Temperaturen. Man sieht in der Tat, daß die Temperaturen T_s um so höher liegen, je höher das Molekulargewicht ist. Damit sind dann alle Faktoren der Gleichung (26b) bekannt, und ihre Auswertung ist möglich.

Es wurden auf diese Weise aus nachstehenden Daten folgende Molgewichte gefunden.

Tabelle II.

	K.W.I.	K.W.II.	K.W.III.	K.W.IV.	Lösemittel
Dichte bei 20° C	0,7775	0,7778	0,7779	0,7783	0,7734
Dichte bei 30° C	0,7685	0,7688	0,7689	0,7694	0,7644
Dichte bei 40° C	0,7595	0,7598	0,7599	0,7604	0,7554
Dichte bei 50° C	0,7505	0,7508	0,7509	0,7514	0,7464
Viskosität bei 30° C	0,9783	0,9919	0,9986	0,9927	0,9373
Viskosität bei 40° C	0,8646	0,8722	0,8781	0,8845	0,8034
Viskosität bei 50° C	0,7755	0,7823	0,7817	0,7815	0,7442
Molgewicht, viskosimetrisch	288	341	374	436	(139)
Molgewicht nach Beckmann	282	341	377	443	—

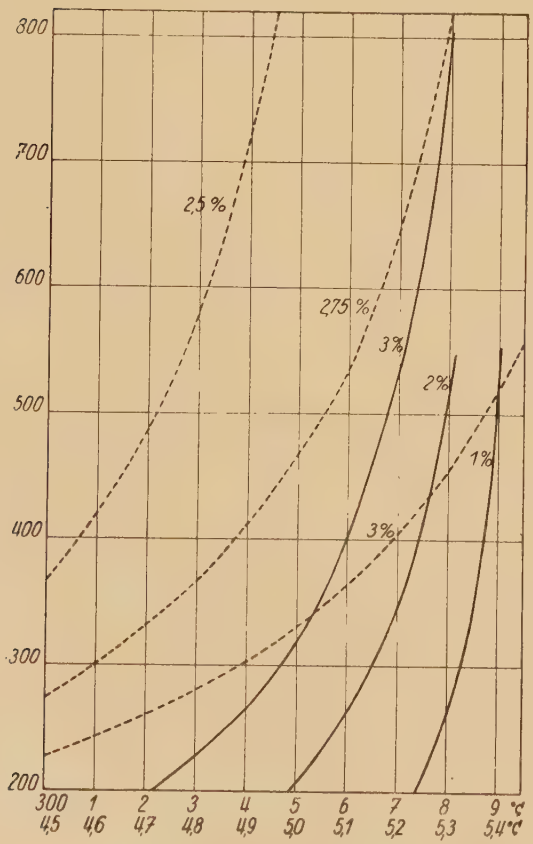


Fig. 2. Molgewichte als Funktion der Temperaturexaltation isobarer Lösungen. Bezugspunkt 300° C abs. im Vergleich zu Beckmann-Bestimmungen, beide in Benzol.

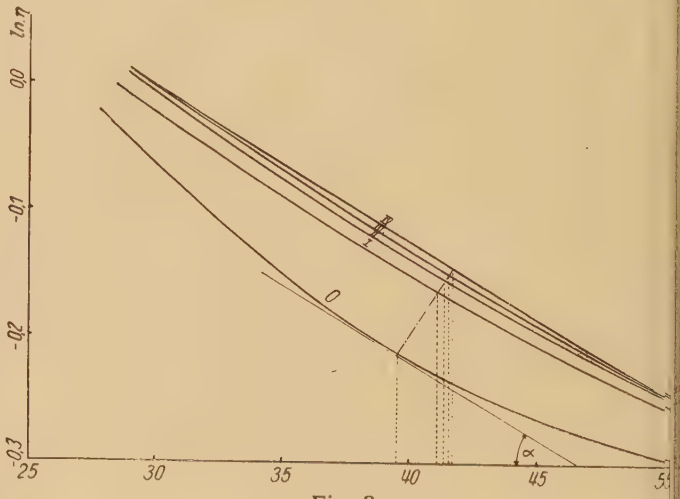


Fig. 3

Wie daraus hervorgeht, weichen die Molgewichtsbestimmungen nur um höchstens 1,6 Proz. von den Kontrollbestimmungen ab. Dies ist auch ungefähr die Fehlergrenze einer kryoskopischen Bestimmung, so daß eine bessere Übereinstimmung nicht erwartet werden kann. Bemerkenswert ist, daß für diese Messungen ein gewöhnliches Thermometer mit normaler Gradteilung (ohne Dezimalteilung) verwendet wurde. In der Fig. 3 sind die Kurven zu diesen Messungen eingetragen, aus denen hervorgeht, wie man zu den Temperaturwerten T_s gelangt. Die Darlegungen lassen erkennen, in welcher Weise hier der Form der Moleküle Rechnung getragen wird. Die zu untersuchende Substanz wird in ein Lösemittel von

stets gleichem Binnendruck gebettet, und eine solche Neigung der Kurve gewählt, daß $d \ln \eta / dT = dy/ds$ wird. Die Lösung ist so verdünnt, daß sich die Moleküle gegenseitig nicht mehr berühren, und es wird ein Temperaturbereich aufgesucht, der etwa der halben kritischen Temperatur entspricht. Letzteres setzt aber die Kenntnis der Viskositäts-, Druck- und Temperaturkurve voraus. Man sieht, daß die Verhältnisse hier wesentlich komplizierter liegen als beim Dampfdruck. Der Dampfdruck ist eine skalare Größe und ist außer von der Natur des Stoffes nur noch von der Temperatur abhängig. Die Viskosität ist eine Vektorgröße und ist außer von der Natur des Stoffes und der Temperatur auch noch vom Druck abhängig. Es ist daher verständlich, daß nur eine Theorie, die auch diesen Einfluß mitberücksichtigt, Gesetzmäßigkeiten von allgemeiner Bedeutung, wie sie für eine verläßliche Molekulargewichtsbestimmung gefordert werden muß, aufzustellen gestattet.

Diese Ausführungen gelten zunächst für mittlere und höhere Molekulargewichte, noch nicht aber für lyophile Kolloide, von denen wir wissen, daß ihre Viskosität außer von Druck und Temperatur auch noch von der Zeit und Scherspannung abhängt. Eine Behandlung dieser Frage muß einer späteren Arbeit vorbehalten bleiben.

Zusammenfassung.

Es wird gezeigt, daß die Viskositätstemperaturfunktion im Bereiche der halben kritischen Temperatur formal der gleichen Gesetzmäßigkeit folgt wie die Clausius-Clapeyron'sche Dampfdruckgleichung. Ebenso geht in diesem Temperaturbereich auch die Zustandsgleichung der Flüssigkeiten in die Form der idealen Gasgleichung über. Dieser Fixpunkt ist dadurch charakterisiert, daß bei gleichem Binnendruck und gleicher Steilheit der Viskositätstemperaturkurve das Molekulargewicht der halben kritischen Temperatur proportional ist.

Löst man nun eine Substanz in einem Lösemittel so verdünnt auf, daß hierdurch der Binnendruck nicht geändert wird und erwärmt die Lösung solange, bis auch die Steilheit der Viskositätstemperaturkurve von Lösungs- und Lösemittel gleich sind, dann verhalten sich die Molekulargewichte so wie die Quadrate ihrer halben kritischen Temperaturen in absoluter Zählung. (Die Ermittlung dieser Temperaturen erfolgt am besten graphisch, wobei zu berücksichtigen ist, daß der Maßstab der Zeichnung einer Beziehung zwischen Binnendruck und Scheerelastizität entsprechen muß). Die auf solche Weise erhaltenen mittleren Molgewichte der Lösung führen in an sich bekannter Weise zu dem Molekulargewicht der gelösten Substanz.

Die Temperaturexaltationen sind hierbei um ein vielfaches größer als diejenigen bei ebullioskopischen oder kryoskopischen Methoden, so daß die viskosimetrischen Molekulargewichtsbestimmungen entweder genauer oder mit technischen Thermometern ausführbar sind.

Schrifttum.

1. Siehe z. B. H. Staudinger, J. prakt. Chem. N. F. **157**, H. 1—3, 20 (1940).
2. Keith und Roess, Ind. Engng. Chem. **1937**, 460.
3. Evans, J. Inst. Petrol. Technologists **124**, Nr. 180, 537 (1938).
4. bis 6. H. Umstätter, Kolloid-Z. **90**, 172 (1940) und **92**, 170 (1940).

Aus dem Forschungslaboratorium für Rheologie und Viskosimetrie der Firma Gebr. Haake, Medingen-Dresden.

Drucklyosorption.

Von F. Höppler (Dresden).

(Eingegangen am 4. Juli 1941)

Bei der Messung der Viskosität (η), Quasiviskosität (η_Q) und des deformationsmechanischen Verhaltens (v/τ) flüssiger und formbeständiger („fester") Stoffe mit dem Höppler-Konsistometer[1]) erhält man bei Darstellung der gemessenen mittleren Fließgeschwindigkeit v als Funktion der angewendeten Schubspannung τ Fließkurven[2]).

Die Form der Fließkurve und deren Lage in einem kartesischen Koordinatensystem bilden ein wichtiges Charakteristikum für die Beurteilung des rheologischen Verhaltens eines Stoffes. In

[1]) F. Höppler, Anwendung, Beschreibung und Handhabung des Höppler-Konsistometers, zugleich eine Einführung in die Systematik und Nomenklatur der Viskosimetrie, Plastometrie und Elastometrie (Dresden 1940).

[2]) Die Kennzeichnung des Fließverhaltens eines Stoffes durch Fließkurven wurde zuerst (1906) von Trouton [Proc. Roy. Soc. **77** A, 426 (1906)] und später überzeugender von Bingham [E. C. Bingham, Fluidity and Plasticity (New York 1922)] vertreten.

Fig. 1. Fließkurvenformen.

Fig. 1 sind eine Anzahl vom Verf. aufgefundener Fließkurvenformen dargestellt. Von Interesse für die vorliegende Arbeit ist die als Verfestigungsfließen bezeichnete Fließkurvenform, die durch ihre konkave Ausbiegung nach der τ-Achse gekennzeichnet ist und vom Verf. bisher nur ein einziges Mal bei der Untersuchung eines Antimon-Kadmium-Amalgames beobachtet wurde. Eine Erklärung für dieses merkwürdige Fließverhalten ist darin zu suchen, daß Antimon ein verhältnismäßig leicht kompressibler Stoff ist (Dichte ungepreßt 6,61, gepreßt 6,69), ferner zeigte das Amalgam schon makroskopisch ein kristallinisch-spongoides Gefüge, welches durch Druck leicht verfestigt werden konnte. Im Verlaufe einer umfangreichen Untersuchungsreihe über die Viskosität, Plastizität, Elastizität und Kolloidik der Bitumina[3]) sowie über das rheologische Verhalten von Steinkohlenteeren und Steinkohlenteerpechen[4]) wurden vom Verf. unter besonderen Bedingungen Fließkurven ähnlicher Form festgestellt. Diese Bedingungen waren dann gegeben, wenn die Peche, Teere und Bitumina bei kurz unter dem rheologischen Fließpunkt gelegenen und relativ hohen Schubspannungen gemessen wurden. Die Beobachtung des Verfestigungsfließens bei den genannten Stoffen ist um so

[3]) F. Höppler, Z. Öl u. Kohle (1941), im Druck.
[4]) F. Höppler, Mitt. Dachpappen-Ind. (Berlin 1941).

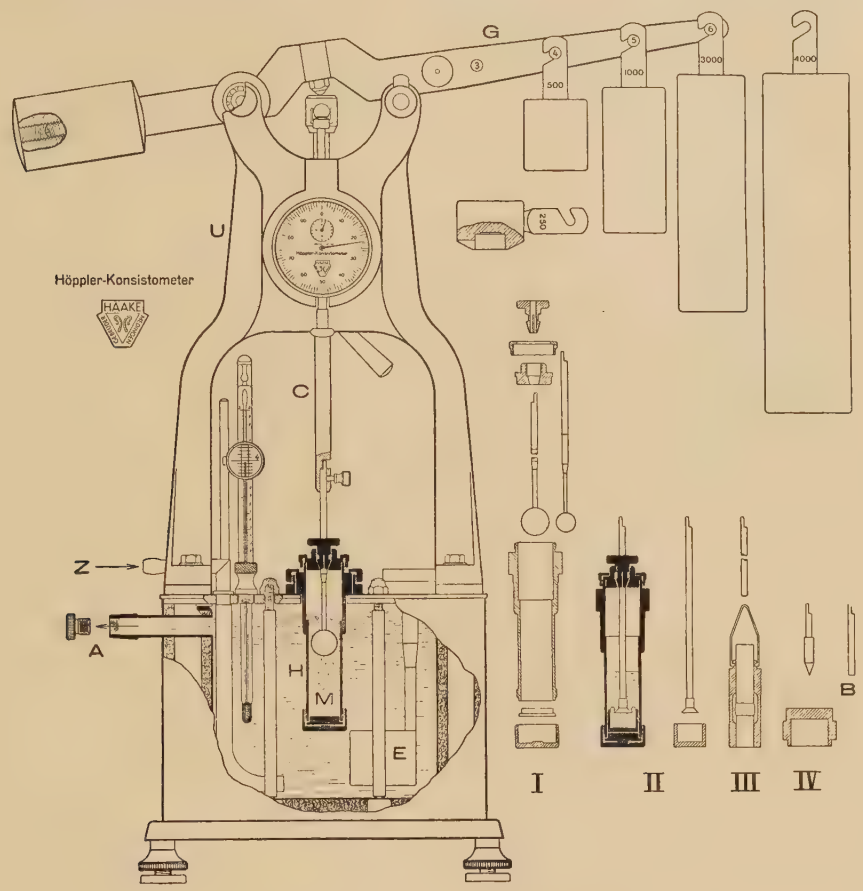


Fig. 2. Höppler-Konsistometer.

verwunderlicher, als diese bei den angegebenen Bedingungen und niedrigen Schubspannungen durchweg reinviskoses Fließen zeigten, d. h. die Fließkurve geht als Gerade durch den Nullpunkt.

Die Untersuchungen wurden mit der Meßeinrichtung I des Instrumentes (Fig. 2) und dem Kugelstab 19 durchgeführt. In einem Hohlzylinder (H) bewegt sich die durch den Führungsstab (C) koaxial geführte Kugel innerhalb des zu messenden Materials (M), wobei dieses den konzentrischen Ringspalt zwischen Kugel und Hohlzylinder laminar durchströmt. Mittels des in einem Kugellager spielenden Hebelarmes (G) wird durch angehängte Gewichte die Kugel belastet und auf das fließende Material eine Schubspannung ausgeübt. An einem mit dem Führungsstab magnetisch gekoppelten Meßwerk (U) kann die Bewegung der Kugel und damit die mittlere Fließgeschwindigkeit des Materials innerhalb einer Meßstrecke von 2 cm mit einer Ablesegenauigkeit von 0,0002 cm verfolgt werden. Es wurden Schubspannungen bis zu 50 kg/cm² zur Anwendung gebracht, entsprechend einer Belastung des 2,84 cm² betragenden Kugelquerschnittes mit 142 kg. Die Meßtemperatur wurde mittels eines Ultrathermostaten nach Höppler auf $\pm 0{,}02^0$ konstant gehalten und bei unter Zimmertemperatur vorgenommenen Messungen ein Kältespeicher beigeschaltet; der Aufbau der Meßapparatur ist in Fig. 3 dargestellt.

Es wurde zunächst versucht, das beobachtete Phänomen durch Eigenheiten der Meßapparatur zu erklären, die erst bei hohen Belastungen in Erscheinung treten. Nach Messung eines Steinkohlenteeres, der dieses anomale Fließverhalten zeigte, wurde mit dem gleichen Meßbehälter und Kugelstab innerhalb desselben Schubspannungsbereiches ein Erdölbitumen (Normbezeichnung B 65) bei $+ 27{,}7^0$ ausgemessen. Diese Temperatur wurde gewählt, da dann die Fließkurven beider Stoffe bei niedrigen Schubspannungen praktisch zusammenfielen. Die Meßergebnisse sind aus den Tabellen I und II ersichtlich und in Fig. 4 graphisch dargestellt, woraus sich ergibt,

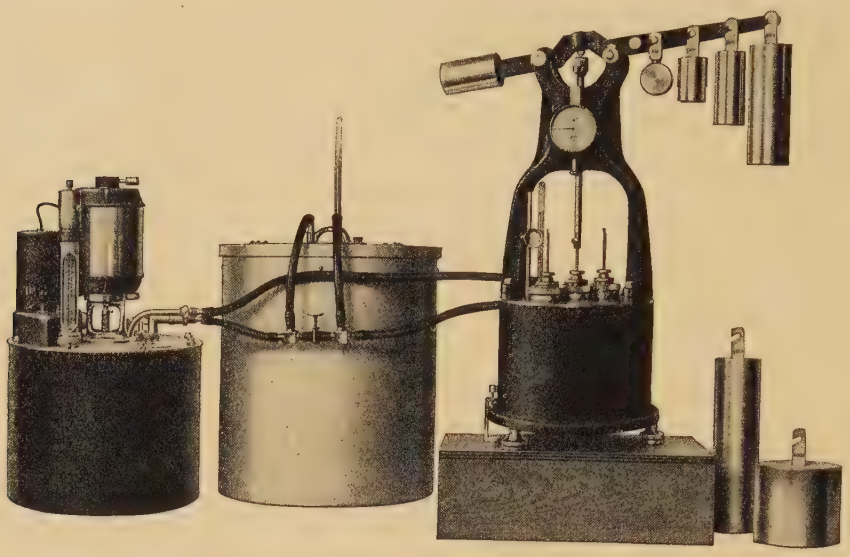


Fig. 3. Aufbau der Meßapparatur.

Tabelle I. Erdölbitumen B 65 bei 27,7°.

P kg/cm²	v cm/sec · 10^{-3}	$\frac{\eta Q}{cP} \cdot 10^7$
1,76	0,385	7,40
3,52	0,800	7,12
7,04	1,68	6,79
14,08	3,77	6,05
21,12	6,18	5,54
28,16	8,95	5,10
35,20	11,8	4,84

Tabelle II. Steinkohlenteer bei 0°.

P kg/cm²	v cm/sec · 10^{-3}	$\frac{\eta Q}{cP} \cdot 10^7$
1,76	0,408	6,99
3,52	0,868	6,58
7,04	1,76	6,48
14,08	3,48	6,55
21,12	5,01	6,81
28,16	6,25	7,30
31,70	7,27	7,08
35,20	8,55	6,68
42,20	11,0	6,22

daß die Apparatur für das Auftreten anomaler Fließkurven nicht verantwortlich gemacht werden kann. Diese Feststellung trifft auch auf Einwände zu, die dem Einfluß des Verbindungsstabes der Kugel eine dementsprechende Bedeutung beimessen. Offenbar nimmt natürlich dieser Stab an der Messung mit teil, jedoch ist sein Querschnitt (3 mm ⌀) so dimensioniert, daß der Einfluß innerhalb von 0,25 Proz. liegt, also auch

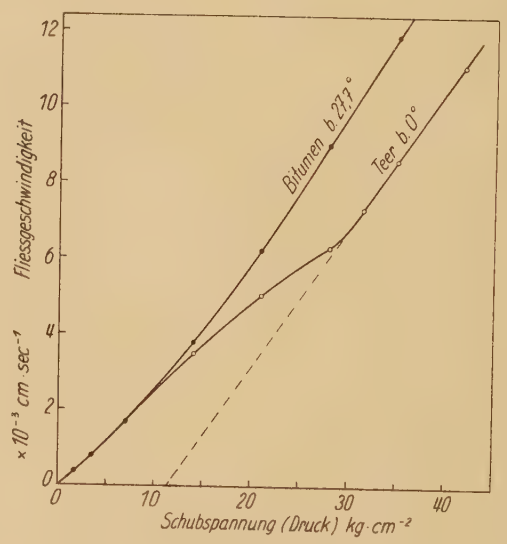


Fig. 4

innerhalb der Meßgenauigkeit des Instrumentes, die für homogene Stoffe erfahrungsgemäß mit etwa ± 0,5 Proz. angenommen werden kann. Bei heterogenen Materialien kann hingegen von einer Meßgenauigkeit des Instrumentes selbst nicht mehr gesprochen werden, da diese dann fast ausschließlich von der Vorgeschichte des zu messenden Stoffes (thermische und mechanische Vorbehandlung, Alter usw.) abhängig ist. Streng reproduzierbare Meßergebnisse wurden in vorliegender Arbeit gewährleistet durch peinliche Einhaltung von Schmelztemperatur und -zeit, sowie Ab-

kühlungsdauer und Meßzeitpunkt. Im übrigen ergab eine Nachprüfung des Stabeinflusses auf das Meßresultat innerhalb der Meßwerkanzeige von 4 bis 16 mm bei dem Normbitumen 65 eine Höchstabweichung vom Mittelwert von $\pm$ 1,2 Proz. Diese scheinbar höhere Meßunsicherheit erklärt sich daraus, daß jeweils nur Meßstrecken von 1 mm der Auswertung zugrunde liegen. Im übrigen zeigt auch Tabelle III, daß experimentelle Gangunterschiede auf die Messung und Beobachtung des zur Rede stehenden Phänomens ohne Einfluß sind.

Tabelle III. Steinkohlenteerpech 41° KS bei 30°.

P kg/cm²	Meßstrecke mm	v cm/sec · 10^{-3}
1,76	0,25— 0,75	0,127
3,52	1,00— 1,50	0,250
7,04	1,75— 2,75	0,503
14,08	3,00— 4,00	0,975
21,12	4,50— 5,50	1,413
28,16	6,50— 7,50	1,812
35,20	8,50— 9,50	2,155
42,20	10,50—11,50	2,488
35,20	12,00—13,00	2,134
28,16	13,50—14,50	1,828
21,12	15,00—16,00	1,420
14,08	16,50—17,50	0,972
7,04	18,00—18,50	0,502
3,52	18,75—19,25	0,253
1,76	19,50—20,00	0,126

Ferner wäre zu bedenken, daß zur Aufrechterhaltung der laminaren Strömung erfahrungsgemäß dauernd Arbeit geleistet werden muß. Die sich am schnellsten bewegenden Schichten (v_{max}) verlieren fortwährend kinetische Energie und dies bedeutet, daß die Gefügeeinheiten in dieser Schicht von ihrer, der Strömungsrichtung parallelen, Bewegungsgröße einen Teil verlieren können durch Abgabe von kinetischer Energie in einer senkrecht zur Strömung liegenden Richtung. Für die Nachbarschicht bedeutet aber diese Energieabgabe nicht denselben Gewinn, sondern eine Temperaturerhöhung, da durch diese „innere Reibung" mechanische Energie in Wärme umgewandelt wird. Mit der Anwendung hoher Schubspannungen ist naturgemäß auch eine Erhöhung der Fließgeschwindigkeit verknüpft, die eine außerhalb der Definition der inneren Reibung liegende Temperaturerhöhung im Ringspalt bedingen könnte, die Realisierung eines solchen Falles würde einen Viskositätsabfall hervorbringen, nicht aber eine Zunahme von η, wie sich diese in vorliegendem Falle aus der Verringerung von v bei Erhöhung von τ ergibt.

Endlich könnte man die Ursache der beobachteten Anomalie im kolloiden Aufbau der Teere, Peche und Bitumina suchen, wenn man annimmt, daß sich durch sekundäre Aggregation disperser Teilchen eine lockere Wabenstruktur ausbildet, die wir uns als ein offenes Gerüst zu denken hätten. Eine Immobilisierung des Dispersionsmittels erfolgt hierbei nicht, denn die untersuchten Systeme zeigten bei den gleichen Meßtemperaturen und bei sehr niedrigen Schubspannungen ($\tau = 6$ g/cm²) reinviskoses Fließen. Bereits eine Schwarmbildung hätte sich hierbei bemerkbar gemacht. Trotzdem wurde die Möglichkeit, daß unter dem hohen Meßdruck das angenommene Gerüst unter Auspressung des Dispersionsmittels sich zunehmend verfestigt, weiterhin experimentell untersucht.

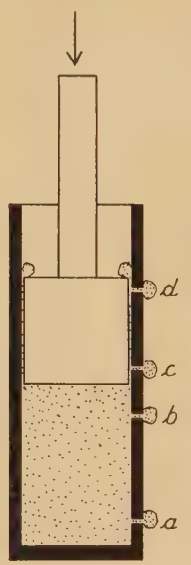


Fig. 5

Ein Messingzylinder (Fig. 5) wurde mit einem, das anomale Fließverhalten besonders deutlich zeigenden Steinkohlenteerpech gefüllt und der Inhalt unter Beachtung der genauen Meßtemperatur durch einen Kolben mit 25 kg/cm² belastet. An verschiedenen Stellen (a, b, c, d) erhielt die Zylinderwandung Bohrungen von 1,2 mm l. W., durch die während der Belastung einige Tropfen des Inhaltes heraustraten. Aus diesem Material wurden kleine Zylinder von etwa 4 mm Höhe und 3 mm ⌀ geformt, nebeneinander auf einen heizbaren Objekttisch, der mit 45° Neigung aufgestellt war, gebracht und der Tisch mittels des Ultrathermostaten in einem Tempo von etwa 0,7°/min beheizt. Bei 44,2° war ein Erweichen der Pech-

zylinder zu beobachten und kurz darauf bei 47,6° erfolgte ein Abfließen der Pechtropfen. Wie aus Fig. 6 hervorgeht, zeigen die bei a, b, c, d entnommenen Proben gleiche „Fließlängen" und besitzen demgemäß den gleichen Erweichungs- und Tropfpunkt, wodurch die Einheitlichkeit in kolloider Hinsicht erwiesen erscheint. Wenn eine Auspressung an Dispersionsmittel erfolgt wäre, so hätten besonders die bei c und d entnommenen Proben infolge höheren Gehaltes an Dispersionsmittel (Anthrazenöl) einen tiefer liegenden Erweichungspunkt und größere „Fließlänge" aufweisen müssen.

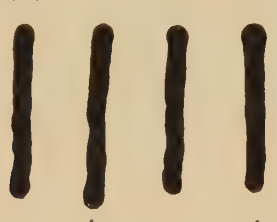


Fig. 6

Endlich zeigen auch die in Tabelle III niedergelegten Meßergebnisse, daß das Material im unteren Teil des Meßbehälters das gleiche rheologische Verhalten aufweist wie in den oberen Schichten, d. h. die τ/v-Funktion ist auch nach der Höchstbelastung von 42,2 kg/cm² beliebig reproduzierbar. Es wurden ferner noch eine Anzahl weitere Erklärungsmöglichkeiten des beobachteten Phänomens (z. B. durch Dilatanz, strukturelastische und rheopektische Erscheinungen[5]) usw.) experimentell nachgeprüft. Die Ergebnisse waren in dieser Hinsicht ebenfalls negativ, so daß auf eine Wiedergabe des sehr umfangreichen Zahlenmaterials hier verzichtet werden kann. Auch kann infolge der äußerst niedrigen Fließgeschwindigkeiten von etwa 0,001 cm/sec das Fließverhalten nicht auf Turbulenz zurückgeführt werden.

Nach allem verbleibt nur noch die Möglichkeit, das beobachtete anomale Fließverhalten der Teere, Peche und Bitumina bei höheren Schubspannungen (Drucken) durch hiermit einhergehende erzwungene innere Zustandsänderungen zu erklären. Es erscheint zunächst erforderlich, einige neuzeitliche Erkenntnisse über den kolloiden Aufbau der genannten Stoffe vorauszuschicken. Nach einer vom Verf. vertretenen Theorie[5a]) haben wir uns die Bitumina als kolloide Systeme vorzustellen, deren disperse Phase aus solvatisierten Micellen mit hohem Lyosorptionsvermögen besteht. Die Micellen besitzen sphärische Form, ihre diskreten Bausteine bestehen aus hochmolekularen Grenzkohlenwasserstoffen. Als Dispersionsmittel fungiert ein Vielkomponentengemisch wesentlich niedermolekularer Kohlenwasserstoffe der homologen Reihe C_nH_{2n+2}. Zwischen dispersem Anteil und dem Dispersionsmittel besteht ein temperaturreversibles Gleichgewicht. Die Quellung der Micellen erfolgt nur zum kleinen Teil intramicellar, die intermicellare Quellung herrscht vor, d. h. das Dispersionsmittel wird vorwiegend nur an der Oberfläche der Micellen adsorbiert und führt zur Ausbildung kugelsymmetrischer Lyosphären. Die Dicke dieser Lyosphären wird durch die Temperatur, auf der sich das System befindet, bestimmt; bei Temperaturerhöhung findet eine Verkleinerung und bei Temperaturerniedrigung eine Vergrößerung der Lyosphären statt.

Diese thermischen Zustandsänderungen spiegeln sich im rheologischen Verhalten des Systems wieder. Solange zwischen den Micellen einschließlich ihrer Lyosphären und ihrem kugelsymmetrischen Kraftfeld noch genügend Dispersionsmittel mit normalen Viskositätseigenschaften vorhanden ist, wird reinviskoses Fließen zu beobachten sein. Die Viskosität des Systems wird lediglich bestimmt durch die innere Reibung des Dispersionsmittels und das Gesamtvolumen der dispergierten Teilchen (Micellen) im Sinne des Einstein'schen Viskositätsgesetzes. Wird ein solches System auf eine niedrigere Temperatur gebracht, so ist ein Viskositätsanstieg zu beobachten, der sich ergibt aus der Viskositätserhöhung des Dispersionsmittels, der Vergrößerung der Lyosphären und dem damit verbundenen Ansteigen des Gesamtvolumens des dispersen Anteils sowie der hiermit verknüpften teilweisen Immobilisierung des Dispersionsmittels. Noch immer wird das System reinviskoses Fließen zeigen, erst wenn durch weitere Abkühlung die Lyosphären eine Größenordnung erreichen, die zu einem Überschneiden der Wirkungssphären und später der Lyosphären selbst führt, bilden die ursprünglich voneinander unabhängigen Micellsysteme neue dynamische Einheiten. Es können hierbei bereits offene Micellgerüste auftreten, welche Strukturviskosität (quasiviskoses Fließen) und thixotrope Erscheinungen hervorrufen. Bei noch weiterer Abkühlung wird schließlich das gesamte Dispersionsmittel in Lyosphären aufgeteilt und

[5]) Gegenüber der Rheopexie, d. h. der Verfestigung von Solen durch gerichtete Bewegungen, ist die Erscheinung insofern abgegrenzt, als gleiche Fließgeschwindigkeiten bei niedrigeren Drucken durchaus normale Fließkurven ergeben.

[5a]) Siehe Fußnote 3.

völlig gegenüber Gravitation und Oberflächenspannung immobilisiert. Das System ist in ein Gel übergegangen, welches durch das Vorhandensein eines Fließpunktes, quasiplastischen Fließkurvenverlauf und das Auftreten elastischer Erscheinungen gekennzeichnet ist. Dieser Gelzustand der Teere, Peche und Bitumina ist temperatur- und konzentrationsreversibel.

Bei derartigen Lyogelen der Steinkohlenteerpeche und Erdölbitumina konnte der Verf. die Beobachtung machen, daß das thermische Gleichgewicht sich nicht sofort einstellt, sondern zur Ausbildung der äußersten Lyosphärenzonen eine gewisse Zeit erforderlich ist. Bringt man z. B. ein durch Schmelzverflüssigung in den Solzustand übergeführtes Bitumen auf eine konstante, unter dem rheologischen Fließpunkt gelegene Temperatur, so ergeben laufende, in Zeitabständen ausgeführte Messungen ein Ansteigen der „Gelviskosität". Diese Alterungserscheinungen[6]) können über Zeiträume von mehreren Tagen meßbar verfolgt werden. Scheinbar werden die letzten Reste des Dispersionsmittels zunächst nur durch mechanischen Einschluß immobilisiert und erst später nach und nach durch Lyosorption.

Die vorbeschriebene Betrachtungsweise des thermischen Kolloidzustandes als Funktion des rheologischen Verhaltens kann zweifellos die Grundlage für eine weitere Behandlung des offenstehenden Problems bilden, denn es besteht offenbar eine gewisse reziproke Kommensurabilität insofern, als das gleiche rheologische Verhalten durch thermische (Abkühlung) oder mechanische (Druck) Einwirkungen herbeigeführt werden kann.

Der Meßdruck, unter dem das Untersuchungsmaterial in der Meßeinrichtung I des Höppler-Konsistometers steht, ist bestimmt durch den Quotienten aus Kugelbelastung und dem Querschnitt der auf das Material drückenden Kugel. Da das anomale Fließverhalten bereits bei 10 kg/cm² beginnt, kann die bekannte Druckabhängigkeit der Viskosität flüssiger Stoffe nicht zur Erklärung herangezogen werden. Im allgemeinen nimmt die Viskosität mit steigendem Druck zu, und zwar in um so höherem Maße, je komplizierter der Molekülbau der untersuchten Flüssigkeit ist. Nach P. W. Bridgman[7]) erhöht ein Druck von 50 kg/cm² die Viskosität des ververhältnismäßig komplizierten Oleins nur um wenige Zehntel Prozent, während in vorliegendem Falle ein Druck von nur 30 kg/cm² eine etwa 15proz. Viskositätserhöhung zur Folge hat. Ferner darf die Tatsache, daß zwischen dem spezifischen Volumen und der Viskosität eines Stoffes eindeutige Zusammenhänge bestehen, nicht so gewertet werden, daß einer bestimmten Volumenänderung, gleichgültig, ob sie auf Druck- oder Temperatureinfluß zurückzuführen ist, immer dieselbe Viskositätsänderung zugeordnet ist.

Wenn wir uns zunächst die Frage vorlegen, warum beim Abkühlen der hier zur Rede stehenden kolloiden Systeme eine Vergrößerung der Lyosphären erfolgt, so wäre, neben vielen anderen, als Hauptargument die mit der Abkühlung einhergehende Verkleinerung des spezifischen Volumens des Dispersionsmittels vorzubringen, was gleichbedeutend mit einer wenig heftigeren Bewegung und dichteren Lagerung der Molekeln ist. Da aber anderenteils bei der intermicellaren Quellung (Ausbildung von Lyosphären) eine Verdichtung des Dispersionsmittels in der Adsorptionsschicht anzunehmen ist, finden die Attraktionskräfte — gleich, ob diese auf unmittelbare Fernwirkung der diskreten Micellbausteine oder die Anziehungskräfte einer aus den Molekeln des Dispersionsmittels und des dispersen Anteils aufgebauten Solvathülle zurückzuführen sind — gewissermaßen bereits vororientierte Gefügeeinheiten des Dispersionsmittels vor. Man kann durchaus annehmen, daß auch die relativ geringen Drucke, unter denen das sich hierdurch etwas verdichtende Dispersionsmittel steht, die Auslösung der gleichen Adsorptionserscheinungen herbeizuführen vermögen. Besondere Beachtung muß in dieser Hinsicht die Tatsache finden, daß die aufgefundenen Drucklyosorptionserscheinungen nur dann beobachtet werden konnten (innerhalb des Instrumentenmeßbereiches), wenn das untersuchte System sich auf einer Temperatur befand, deren Unterschreitung an sich schon zu einer Überschneidung der Lyosphären geführt hätte.

In der nachfolgenden Beschreibung der Meßergebnisse verwendet Verf. wiederholt den Ausdruck „Quasiviskosität". Fließkurven können bekanntlich (ohne umständlichen mathematischen Apparat) nicht zahlenmäßig zum Ausdruck gebracht werden. Es erscheint aber aus rein praktischen Gründen wünschenswert, auch für quasiviskos bzw. quasiplastisch fließende Stoffe eine „Viskositätszahl" als sprachliches Verständigungsmittel zu besitzen. Viskositätsangaben für quasiviskose (strukturviskose) Stoffe in Poise (P) oder Centipoise (cP) sind jedoch wissenschaftlich nicht korrekt, denn die Proportionalitätskonstante η besitzt nicht mehr die ihr zukommende Dimension, da η weiterhin von der Schergeschwin-

[6]) Siehe Fußnote 3.
[7]) P. W. Bridgman, Proc. Amer. Acad. **61**, 57 (1926).

digkeit abhängig wird. Da aber die für reinfließende Stoffe bevorzugte Viskositätsangabe als dynamische Viskosität in Centipoise (cP) ein überaus anschauliches Bild von der inneren Reibung eines Stoffes ergibt (Wasser von Zimmertemperatur = 1 cP), wurde vom Verf. vorgeschlagen, auch für anomal fließende Stoffe die Viskositätsangabe in Centipoise beizubehalten, aber in diesem Falle nicht von Viskosität, sondern von Quasiviskosität zu sprechen und hierfür das Zeichen η_Q mit dem Beiwert der mittleren Fließgeschwindigkeit v, bei welcher der Stoff gemessen wurde, zu verwenden. Während die Viskosität η den „Zustand" eines Stoffes bestimmt, kennzeichnet die Quasiviskosität η_Q sein „Verhalten". Die Quasiviskosität (scheinbare Viskosität bei gegebenem v) eines heterogenen Stoffes ist demnach der Viskosität η eines homogenen Stoffes unter den gegebenen Bedingungen äquivalent. Verf. ist sich bewußt, daß diese Begriffsbestimmung eine Konvention bedeutet und η_Q auch bei gleichem v in gewissen Grenzen von den Apparatdimensionen (Weite und Länge der Kapillaren bei Kapillarviskosimetern, Größe des Ringspaltes bei Torsionsviskosimetern, dem Höppler-Viskosimeter und -Konsistometer usw.) abhängig ist. Die in der Praxis angestellten Erfahrungen haben aber ergeben, daß diese Nomenklatur dem menschlichen Assoziationsvermögen am besten entspricht, wenn ein anschauliches Bild vom viskosimetrischen Verhalten eines Stoffes vermittelt werden soll. Die letzten Spalten der Tabellen I bis VIII dürften dies eindeutig beweisen.

Wie wir bereits an Hand der in Fig. 4 dargestellten Meßergebnisse (Tabelle II) feststellen konnten, zeigt der bei 0° untersuchte Steinkohlenteer das anomale Fließverhalten besonders deutlich. Bis zu einem Druck von etwa 7 kg/cm² ist schwaches Quasifließen wahrzunehmen, erkennbar am Abnehmen von η_Q. Bis hierher verhält sich der Teer genau so wie andere bituminöse Stoffe, z. B. das parallel gemessene Erdölbitumen B 65 (Tabelle I). Bei weiterer Druckzunahme ist eine relative Verminderung der Fließgeschwindigkeit zu beobachten, d. h. η_Q nimmt bis zu einem Druck von etwa 28 kg/cm² wieder zu und die Fließkurve zeigt die anomale Ausbiegung nach der v-Achse. Mit steigendem Druck geht nun die Fließkurve plötzlich in eine Gerade über, deren Verlängerung die P-Achse in einer bestimmten Entfernung vom 0-Punkt schneidet, was nach den bisherigen Erkenntnissen auf plastisches Fließen hindeutet, weitere Druckerhöhung (Erhöhung von τ) bewirkt dementsprechend eine Verminderung von η_Q. Wesentlich genauer wurde in dieser Hinsicht ein Steinkohlenteerpech (Erweichungspunkt 41° nach Krämer-Sarnow) untersucht, bei dem die genannten Erscheinungen bei + 30° besonders deutlich beobachtet werden konnten. Die Meßergebnisse der Tabelle IV lassen erkennen, daß dieser Stoff das gleiche anomale Fließverhalten aufweist, mit dem Unterschied, daß im unteren Druckbereich reinviskoses Fließen zu verzeichnen ist.

Tabelle IV. Steinkohlenteerpech 41° KS bei 30°, 22 Stunden alt.

P kg/cm²	v cm/sec · 10^{-3}	η_Q $cP \cdot 10^8$
1,76	0,128	2,23
3,52	0,256	2,23
7,04	0,512	2,22
10,56	0,773	2,21
14,08	0,990	2,30
17,60	1,220	2,33
21,12	1,429	2,39
24,61	1,637	2,44
28,16	1,836	2,49
31,70	2,084	2,46
34,15	2,150	2,58
35,20	2,312	2,46
38,75	2,564	2,44
42,20	2,825	2,42
47,60	3,150	2,44

In Fig. 7 sind die Meßergebnisse als Fließkurve dargestellt, darunter finden wir den einzelnen Fließkurvenabschnitten zugeordnete Modellbilder, die, im Sinne der vorangegangenen theoretischen Betrachtungen, einen Einblick in den jeweilig bestehenden kolloiden Zustand vermitteln sollen. Die schwarzen Punkte stellen hochmolekulare Kohlenwasserstoffmoleküle dar, ihre Anhäufung zu mehr oder minder großen Aggregaten sind die (Bitumen-, Pech-) Micellen. Die Solvathüllen bzw. Lyosphären sind durch konzentrische Kreise dargestellt, und die Punktierung des Untergrundes soll das Dispersionsmittel, in welchem die Micellen dispergiert sind, andeuten.

In dem mit dem Kurvenabschnitt A korrespondierenden Druckgebiet fließt der Stoff rein, da zwischen den Lyosphären noch genügend Dispersionsmittel vorhanden ist, bzw. reicht der Druck noch nicht aus, um eine weitere Lyosorption herbeizuführen, das Pech befindet sich also noch im Solzustand. Beim Eintritt in das Gebiet B ist die Druckverdichtung des Dispersionsmittels soweit vorgeschritten, daß die Attraktionskräfte der Einzelmicellsysteme einen für die Ausbildung weiterer Adsorptionsschichten günstigen „Konzentrationsgrad" vorfinden. Mit steigendem Druck findet demgemäß eine Vergrößerung der

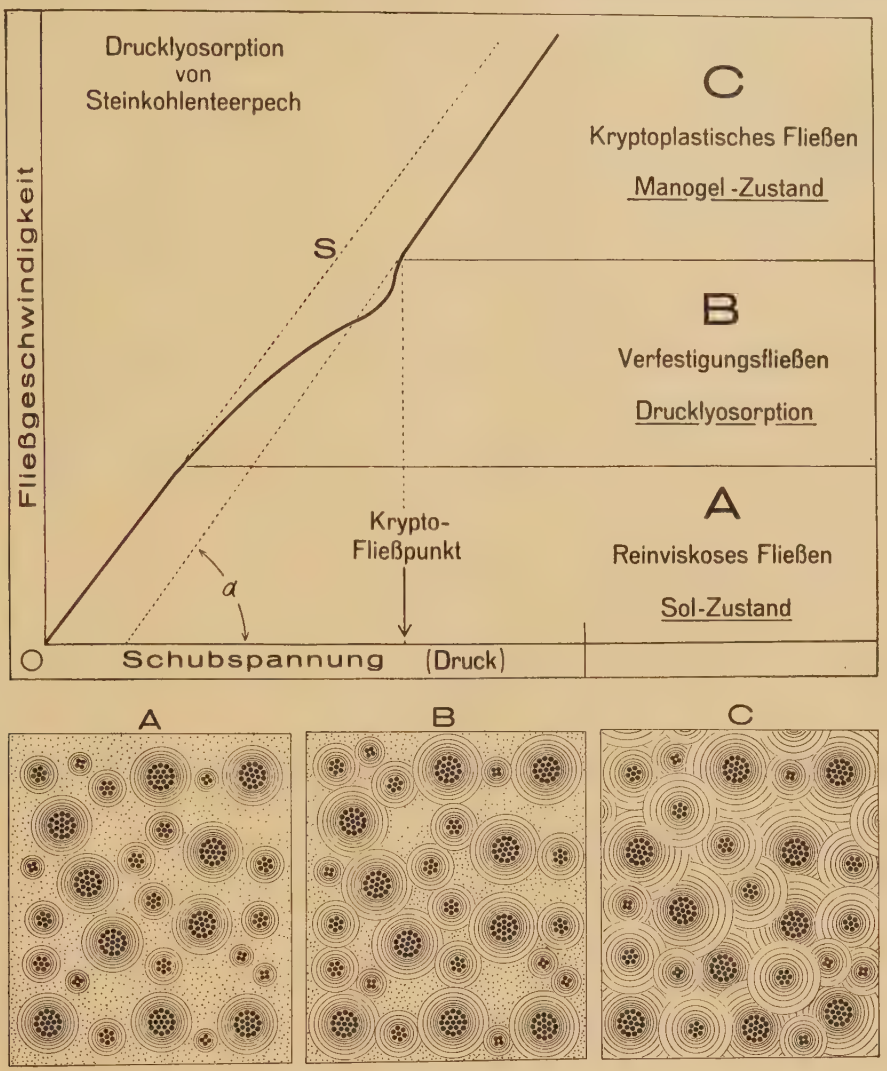


Fig. 7

Lyosphären statt, das Gesamtvolumen des dispersen Anteils nimmt zu und bewirkt im Sinne des Einstein'schen Viskositätsgesetzes eine dementsprechende Viskositätszunahme, die zum Teil auch auf die mit der Lyosorption einhergehende Immobilisierung des Dispersionsmittels zurückzuführen ist. Da mit diesem Vorgang offenbar eine Verfestigung des Versuchsstoffes verknüpft ist, können wir diesen Teil des Fließkurvenverlaufes mit Verfestigungsfließen bezeichnen und die aufgefundene neue Erscheinung als Drucklyosorption benennen. Weitere Druckerhöhung führt schließlich zu einem Überschneiden der Lyosphären, die an den einzelnen Schichten angreifenden Schubspannungskräfte werden zum Teil für das mit dem Fließvorgang notwendigerweise verknüpfte Abscheren der Solvathüllen bzw. Lyosphären verbraucht, was sich in einem „Nachbleiben" der Fließgeschwindigkeit auswirkt. Hierdurch könnte der S-förmige Übergang der Fließkurve von B nach C eine Erklärung finden, denn dieses Kurvenstück besitzt die charakteristische Form des quasiviskosen, also durch Struktur bedingten, Fließens.

Ein weiteres Ansteigen des Druckes führt zu einer völligen Aufteilung des Dispersionsmittels in Lyosphären, der druckbeanspruchte Stoff geht in ein Gel über, welches, da es durch mechanische Druckkräfte gebildet wird, als Manogel (Gebiet C) bezeichnet werden soll. Das Fließverhalten des Stoffes im Manogel-Zustand gleicht völlig dem reinplastischen Fließen, die weitere Verfor-

mung erfolgt nunmehr linear, und die Proportionalitätskonstante η erhält in gewissem Sinne wieder ihre ursprüngliche Bedeutung. Die Verlängerung dieses linearen Teiles der Fließkurve bildet mit der $\tau(P)$-Achse einen Winkel α, der ein Maß für diese Manogel(quasi)-Viskosität darstellt, es besteht die Beziehung $\eta_{(Q)} = \frac{1}{\text{tang}\,\alpha}$. Sinngemäß wird für diesen Fließvorgang die Bezeichnung kryptoplastisches Fließen vorgeschlagen und der Druck (Schubspannung), von dem ab diese Erscheinung beobachtet wird, als Krypto-Fließpunkt bezeichnet.

Die beschriebene Drucklyosorption ist somit als ein durch statische Druckkräfte zu bewerkstelligender isothermer Sol ⇆ Gelübergang aufzufassen, der nur dann beobachtet werden kann, wenn das kolloide System sich auf einer Temperatur befindet, deren Unterschreitung an sich bereits zu einer Gelbildung geführt hätte. Es muß daher erwartet werden, daß in diesem kritischen Intervall auch andere die Lyosorptionserscheinungen bedingende Variablen, vor allem die Temperatur, eine entsprechende Änderung des rheologischen Verhaltens hervorrufen. Versuche haben ergeben, daß dies tatsächlich der Fall ist. Würde man das kolloide System auf eine über dem kritischen Temperaturgebiet liegende Temperatur bringen, so dürfte im ganzen Druckgebiet nur der A-Zustand beobachtet werden können, also reinviskoses Fließen. Umgekehrt darf dann bei Unterschreitung der kritischen Temperatur lediglich der C-Zustand in Erscheinung treten. Die diesbezüglichen, in den Tabellen V bis VII dargestellten Meßergebnisse bestätigen die Richtigkeit dieser Annahme. Bei + 40° (Tabelle V) erweist sich, wie die η_Q-Werte (oder hier richtiger η-Werte) erkennen lassen, das System als reinviskos fließend. Bei + 35° dagegen ist bereits Verfestigungsfließen (Drucklyosorption) zu beobachten, da η_Q mit steigendem Druck zunimmt (Tabelle VI). Das thermische Gleichgewicht hat sich dem kritischen Intervall jedoch noch nicht so weit genähert, daß innerhalb des für die Beobachtung zur Verfügung stehenden Druckbereiches das BC-Grenzgebiet erreicht ist. Darum kann bei dieser Temperatur lediglich die Drucklyosorption, aber noch nicht der Manogel-Zustand festgestellt werden. Bei Unterschreitung der kritischen Temperatur, z. B. bei + 20° (Tabelle VII) tritt sinngemäß das erwartete reinplastische Fließen in Erscheinung. Es besteht ein deutlich erkennbarer, bei etwa $\tau = 0{,}5$ kg/cm² liegender Fließpunkt, der nicht näher durch Einkreisung bestimmt wurde, jedenfalls ist bei 0,39 kg/cm² noch kein

Tabelle V. Steinkohlenteerpech 41° KS bei 40°.

P kg/cm²	v cm/sec · 10^{-3}	η_Q $cP \cdot 10^7$
1,76	2,30	1,24
3,52	4,63	1,23
7,04	9,38	1,22
14,08	18,65	1,22
21,12	28,10	1,22
28,16	36,64	1,24
35,20	46,64	1,23

Tabelle VI. Steinkohlenteerpech 41° KS bei 35°.

P kg/cm²	v cm/sec · 10^{-3}	η_Q $cP \cdot 10^7$
3,52	2,40	4,75
7,04	4,78	4,76
14,08	6,98	4,90
21,12	8,90	5,12
37,00	11,22	5,34
45,40	13,41	5,49

Tabelle VII. Steinkohlenteerpech 41° KS bei 20°.

P kg/cm²	v cm/sec · 10^{-3}	η_Q $cP \cdot 10^8$
0,39	0	∞
1,76	0,530	5,37
3,52	1,05	5,41
7,04	2,11	5,41
14,08	4,25	5,36
21,12	6,31	5,41
28,16	8,46	5,39

Fließen bemerkbar. Infolge der nahen Lage des Fließpunktes am 0-Punkt ist η_Q praktisch konstant. In Fig. 8 sind die den Tabellen IV bis VII

Fig. 8

zugeordneten Fließkurven schematisch dargestellt.

Die bereits erwähnte Feststellung, daß das thermische Gleichgewicht sich nicht sofort einstellt, sondern zur Ausbildung der äußersten Lyosphärenzonen eine gewisse Zeit erforderlich ist, zwingt zu der Folgerung, daß auch die Zeitabhängigkeit dieser kolloiden Zustandsänderung sich im rheologischen Verhalten des Systems wiederspiegeln muß. Um diese Alterungserscheinungen zu eliminieren, wurden die mit dem Untersuchungsmaterial gefüllten Meßbehälter erst 20 bis 25 Stunden im Ruhezustand belassen, da die Erfahrung gezeigt hatte, daß nach dieser Zeit ein Endzustand bei Steinkohlenteerpechen eingetreten ist. Wird das Pech jedoch sofort nach Schmelzverflüssigung und Abkühlen auf die Meßtemperatur untersucht, so bestätigt dieses Experiment die theoretischen Erwartungen, wie ein Vergleich der in Tabelle VIII niedergelegten Meßergebnisse mit den Werten der Tabelle IV ergibt. Nach einem Alter von 40 Minuten besteht zwar thermisches, aber noch kein temporales Gleichgewicht, denn innerhalb des ganzen Druckbereiches kann lediglich Drucklyosorption, jedoch nicht der Mangelzustand festgestellt werden, der erst nach einer Alterung des Systems über 22 Stunden (Tabelle IV) in Erscheinung tritt.

Tabelle VIII. Steinkohlenteerpech 41° KS bei 30°, 40 Minuten alt.

P kg/cm²	v cm/sec · 10^{-5}	η/Q $cP \cdot 10^9$
1,76	0,151	1,89
3,52	0,295	1,94
7,04	0,570	2,00
14,08	1,081	2,11
21,12	1,580	2,16
28,16	2,035	2,23
35,20	2,470	2,31
42,20	2,872	2,39
47,61	3,150	2,44

Ob die hier vertretene Theorie der Drucklyosorption auch auf Kolloide anderer Natur, wie Organo- und Hydrosole, mit abweichendem Micellaufbau (z. B. Fransenmicellen), Anwendung finden kann, müssen weitere Untersuchungen lehren. Orientierende Versuche im Grenzgebiet von Desolutionsgallerten (ternäres System Pektin—Saccharose—Wasser) ließen bereits ein ähnliches, jedoch noch nicht systematisch erforschtes Verhalten erkennen.

Die Lyosorptionstheorie dürfte durch die vorstehenden Untersuchungen eine wesentliche Stütze und Erweiterung gefunden haben; als Hauptergebnis ist jedoch festzustellen, daß die rheologische Ausmessung kolloider Systeme eine der feinsten Meßmethoden der Kolloidik ist.

Zusammenfassung.

Bei der rheologischen Untersuchung von Steinkohlenteeren, Steinkohlenteerpechen und Bitumina wurden anomale, bisher noch nicht beobachtete Fließkurven erhalten, die im wesentlichen durch eine relative Abnahme der mittleren Fließgeschwindigkeit bei steigendem Druck (Schubspannung) gekennzeichnet sind. Bei hohen Schubspannungen geht die Fließkurve in eine dem reinplastischen Fließen entsprechende Gerade über.

Auf Grund einer Theorie über den kolloiden Aufbau der genannten Stoffe wird diese Anomalie erklärt als ein durch statische Druckkräfte zu bewerkstelligender isothermer Sol $\rightleftarrows$ Gelübergang, der nur dann beobachtet werden kann, wenn sich das kolloide System auf einer Temperatur befindet, deren Unterschreitung an sich bereits zu einer Gelbildung geführt hätte. Die beobachtete Erscheinung wird als Drucklyosorption, das anomale Fließen als Verfestigungsfließen und das unter Druckeinwirkung gebildete Gel als Manogel bezeichnet. Für das plastische Fließen des Manogels wird die Bezeichnung kryptoplastisches Fließen vorgeschlagen.

Aus dem Physikalisch-chemischen Institut der Åbo-Akademie, Åbo (Finnland).

Zur Kenntnis der Konstitution der verdünnten Seifenlösungen.

V. Die Hydrolyse des Natriumkaprinats.[1])

Von P. Ekwall (Åbo, Finnland). (Eingegangen am 29. Mai 1941)

Zur Prüfung der neuen Hydrolysetheorie[2]) ist die Hydrolyse der Kaprinatlösungen sowohl qualitativ wie quantitativ untersucht worden[3]).

Die Hydrolyseprodukte.

Über die Hydrolyse des Kaprinats findet man in der Literatur nur wenige Angaben. In diesem

[1]) Teil I, II, III und IV in Kolloid-Z. **77**, 320 (1936); **85**, 16 (1938); **92**, 141 (1940); **94**, 42 (1941).

[2]) Teil III.

[3]) Die Messungen wurden im Jahre 1938—1939 ausgeführt. Über ihre Ergebnisse wurde in einem Vortrag auf dem 5. Nordischen Chemikerkongreß in Kopenhagen im Sommer 1939 (Tekn. Fören. i Finland Förhandl. **1940**, 178) kurz berichtet.

Zusammenhang mag auf die Beobachtung Müller von Blumencron's[4]) hingewiesen werden, daß in den Kaprinatlösungen ein breites Trübungsgebiet, und zwar zwischen etwa 0,002-n und 0,5-n, auftritt. Auch nach meiner Erfahrung sind die Natriumkaprinatlösungen von ausgeschiedenen Hydrolyseprodukten mehr oder weniger getrübt. Die Ausdehnung und die Stärke dieser Trübungen werden aber von dem Vorkommen eventueller Kaprinsäureüberschüsse stark beeinflußt. Mit ihrer Menge nehmen sie schnell ab; es ist sogar nicht unmöglich, daß die Lösungen, wenn sie vor Kohlensäure vollständig geschützt sind, überhaupt keine trübende Substanz enthalten.

Das von mir am eingehendsten untersuchte Natriumkaprinatpräparat enthielt 11,84 Proz. Na (theor. 11,85 Proz.), d. h. einen Kaprinsäureüberschuß von 0,11 Mol-Proz. In den Lösungen eines derartigen, beinahe fettsäurefreien Natriumkaprinats tritt ein einziges Trübungsgebiet auf. Dasselbe ist verhältnismäßig eng und liegt zwischen 0,055-n und 0,095-n. Die Trübung ist schwach. Mikroskopisch konnte beobachtet werden, daß die trübende Substanz bei 20° C aus den typischen doppelbrechenden Kugeln einer kristallinisch-flüssigen sauren Seife besteht.

In Gegenwart von genügend überschüssiger Kaprinsäure treten zwei Trübungsgebiete auf. Außer der oben erwähnten Trübung tritt nämlich eine neue bei größerer Verdünnung auf. Dies geht aus der Nephelometerkurve von Kaprinatlösungen mit 5 Mol-Proz. Kaprinsäure (Fig. 1) hervor.

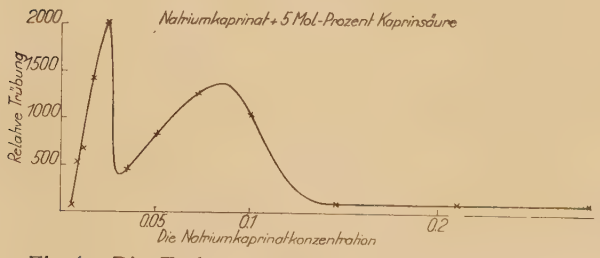
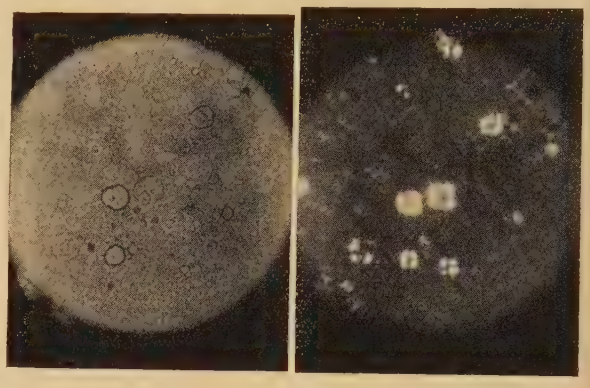


Fig. 1. Die Trübung kaprinsäurehaltiger Kaprinatlösungen.

Das neue „erste Trübungsgebiet" liegt zwischen etwa 0,015-n und 0,03-n, das „zweite" zwischen etwa 0,05-n und 0,11-n. Unterhalb 0,015-n und oberhalb 0,11-n sowie zwischen den beiden Gebieten sind die Lösungen klar.

Bei 20° C besteht die trübende Substanz des unteren Gebiets aus einer festen, kristallisierten Substanz. Sie wurde abfiltriert und über P_2O_5 getrocknet. Ihr Schmelzpunkt wurde unter dem Mikroskop zu 31° C bestimmt. Sie besteht also aus Kaprinsäure (Schmelzpunkt 31° C).

Die trübende Substanz des zweiten Gebiets besteht aus den oben erwähnten doppelbrechenden Kugeln. Ihr Aussehen geht aus den in Fig. 2



a b

Fig. 2. Kristallinisch-flüssiges saures Kaprinat in einer 0,098-n Natriumkaprinatlösung + 5 Mol-Proz. Kaprinsäure. a) In gewöhnlichem Licht. b) Zwischen gekreuzten Nicols.

wiedergegebenen Mikroaufnahmen hervor. Wenn die Temperatur der Lösung sinkt, wandeln sich die Kugeln in feste Kristalle um. Diese Umwandlung ist reversibel und tritt bei 11—12° C ein. Bei 8° C wurde die feste kristallisierte Substanz abfiltriert. Nach dem Trocknen über P_2O_5 wurde ihr Verhalten unter dem Mikroskop bei allmählich steigender Temperatur beobachtet. Bei 42 bis 43,5° C zerfielen die Kristalle unter teilweisem Schmelzen. Vollständiges Schmelzen schien erst oberhalb 100° C einzutreten. Das saure Kaprinat verhält sich also sowohl in getrocknetem kristallisiertem Zustand, als auch in Mutterlösung erwärmt, wie die sauren Salze der höheren Fettsäuren[5]).

Um größere Mengen von dem kristallinisch-flüssigen sauren Kaprinat zu erhalten, wurde 20 Mol-Proz. Kaprinsäure in 0,8-n bzw. 1,0-n Kaprinatlösung aufgelöst. In ihnen entstand reichlich von der betreffenden Substanz (Fig. 2). Nach einiger Zeit bei 16° C wurde diese abfiltriert und durch Absaugen mit Filterpapier von anhaftenden Wassertröpfchen möglichst befreit. In diesem Zustand enthielt die saure Seife 38 Proz. bzw. 30 Proz. Wasser. Auch in einigen anderen, in ähnlicher Weise hergestellten Präparaten wurde 30—40 Proz. Wasser gefunden. Das Wasser wurde vollständig beim Trocknen über P_2O_5 abgegeben

[4]) C. F. Müller von Blumencron, Z. Dtsch. Öl- u. Fett-Ind. 42, 141 (1922).

[5]) Teil II.

und der Natriumgehalt der trockenen sauren Seife dann zu 8,23 Proz. bzw. 8,30 Proz. bestimmt. Ein saures Kaprinat von der Zusammensetzung 2 NaKi · 1 HKi enthält 8,21 Proz. Na (der Na-Gehalt der sauren Seife 1 NaKi · 1 HKi ist dagegen 6,28 Proz. und der der sauren Seife 3 NaKi · 1 HKi 9,15 Proz.). Das untersuchte kristallinisch-flüssige saure Kaprinat hatte also die Zusammensetzung:

$$2\ NaKi \cdot 1\ HKi \cdot (13—20)\ H_2O.$$

Obwohl die kristallinisch-flüssige saure Seife der 0,05—0,1-n Lösungen analytisch nicht untersucht worden ist, nehme ich an, daß auch sie die obige Zusammensetzung hat.

Die kaprinsäurehaltigen Natriumkaprinatlösungen ähneln also bei 20° C vollkommen den Lösungen der höheren Seifen oberhalb der Umwandlungstemperaturen ihrer sauren Seifen[6]). Das Verschwinden der ausgeschiedenen Kaprinsäure oberhalb etwa 0,025-n zeigt, daß eine Veränderung des Hydrolysegleichgewichts in dieser Gegend eintreten muß. Schon hier muß also saure Seife gebildet werden, obwohl dieselbe nicht ausgeschieden wird. Dies ist natürlich auch in den kaprinsäurefreien Kaprinatlösungen der Fall.

Die niedrigste Konzentration, bei der saures Kaprinat vorkommen kann, habe ich auch nach anderen Methoden bestimmt. So wurde ihre Lage durch nephelometrische Titration[7]) mit HCl zu 0,02-n und mit einer mikroskopischen Methode[8]) zu 0,021-n festgelegt. Dies ist also die Grenzkonzentration des Kaprinats.

Ob das gelöste saure Kaprinat zwischen 0,021-n und 0,055-n dieselbe oder eine andere Zusammensetzung hat wie die abgeschiedene flüssig-kristallinische saure Seife zwischen 0,055-n und 0,095-n, geht aus den bisher erwähnten Untersuchungen nicht direkt hervor. Ich komme zu dieser Frage bei der Behandlung der p_H-Messungen zurück.

Oberhalb 0,095-n verschwindet, wie gesagt, das kristallinisch-flüssige saure Kaprinat aus der Lösung. Daß hier eine noch fettsäureärmere saure Seife entsteht, geht aus der potentiometrischen Titration dieser Lösungen mit HCl hervor[9]). Die Hydroxylionenaktivität ist in diesem Gebiet gegen kleine HCl-Zusätze, d. h. gegen kleine Kaprinsäure-Überschüsse, sehr empfindlich. Auch wenn die Kaprinsäure als solche zugesetzt wird, sinkt der p_H-Wert schnell[9]). Wahrscheinlich kommt dieses fettsaurearme saure Kaprinat in kolloider Form vor; über seine Zusammensetzung herrscht noch Unsicherheit. — Bei 0,095-n liegt die kritische Konzentration des Natriumkaprinates.

Die Lage der charakteristischen Konzentrationsgrenzen.

Die Lage der Grenz- und der kritischen Konzentration ist mit mehreren Methoden bestimmt worden. Auch andere charakteristische Konzentrationen sind bei der Erforschung der Konstitution der Kaprinatlösungen hervorgetreten. Unten gebe ich durch eine Zusammenstellung der wichtigsten diesbezüglichen Meßresultate einen Überblick über die Lage dieser Konzentrationsgrenzen.

Die Grenzkonzentration.

Aus Trübungsmessungen: Das Maximum des ersten Trübungsgebiets in Gegenwart von 5 Mol-Proz. Kaprinsäure. 20° C	0,025-n
Durch nephelometrische Titration. 20° C[7])	0,02
Durch mikroskopische Untersuchung der Reaktion zwischen Kaprinsäure und Kaprinatlösung. 35° C[8])	0,021-n
Aus dem Verlauf der Hydroxylionenaktivität bzw. des Hydrolysegrads. 20° C	0,021—0,022-n
Aus Leitfähigkeitsmessungen. 20° C[10])	0,01 —0,02-n
Aus den Diffusionsmessungen von Jander und Weitendorf[11])	0,02-n
Die Grenzkonzentration	0,021-n

[6]) Teil I.

[7]) P. Ekwall, Kolloid-Z. **84**, 285 (1938). Unveröffentlichte Messungen.

[8]) Diese Methode, welche nur oberhalb der Schmelztemperatur der Fettsäure verwendet werden kann, gründet sich auf das verschiedene Verhalten eines zugeführten Fettsäuretropfens in Seifenlösungen verschiedener Konzentration. Oberhalb der Grenzkonzentration wird z. B. ein Kaprinsäuretropfen mit einer doppelbrechenden Schicht von kristallinisch-flüssigem saurem Kaprinat umgeben, während es unterhalb dieser Grenze sich in normaler Weise löst. In anderem Zusammenhang werde ich diese neue Methode zur Bestimmung der Grenzkonzentration näher beschreiben.

[9]) Unveröffentlichte Messungen.

[10]) P. Ekwall, Tekn. Fören. i Finland Förhandl. **1940**, 178.

[11]) G. Jander und K. F. Weitendorf, Z. angew. Chem. **47**, 197 (1934).

Die Zwischenkonzentration.

Aus Trübungsmessungen: Die untere Grenze des Trübungsgebiets in reinen Kaprinatlösungen. 20° C	0,055-n
Aus dem Verlauf der $\gamma \cdot \sqrt{c}$-Kurve	(0,043)—0,055-n
Die Zwischenkonzentration	(0,043)—0,055-n

Die kritische Konzentration.

Aus Trübungsmessungen: Das Verschwinden der Trübung .	0,095-n
Aus Leitfähigkeitsmessungen. 20° C[10])	0,095—0,10-n
Aus dem Verlauf des Hydrolysegrades	0,095-n
Aus den Diffusionsmessungen von Jander und Weitendorf[11])	0,06—0,1
Die kritische Konzentration	0,097-n
Das Gebiet mit schnell abfallender äquivalenter Leitfähigkeit[10])	0,095—0,2-n
In diesem tritt hervor:	
Diejenige Konzentration, bei welcher die schnelle Zunahme des Hydrolysegrades nachläßt	0,13—0,15-n
Der Hydrolysegrad fängt an abzunehmen	0,20—0,22-n
Der Abfall der äquivalenten Leitfähigkeit wird langsamer[10])	0,2—0,3-n

Die Hydroxylionenaktivität und der Hydrolysegrad.

Das zu diesen Messungen verwendete Natriumkaprinat enthielt 11,84 Proz. Na. Die Lösungen wurden durch Auswägen bereitet.

Wie wir oben sahen, trat bei 20° C in diesen Lösungen ein einziges Trübungsgebiet auf; die trübende Substanz bestand aus kristallinisch-flüssiger saurer Seife. Bezüglich des Verlaufs der Hydrolyse gehören diese Kaprinatlösungen also zu dem Haupttypus 2.[12])

Bei der Messung der Hydroxylionenaktivität wurde die im Teil IV dieser Reihe beschriebene Methodik verwendet. Die elektrolytische Verbindung zwischen der Glaselektrode und der Kalomelelektrode wurde jedoch etwas abgeändert (Fig. 3).

Während der Messung befand sich die ganze Kette in einem Luftthermostat, dessen Temperatur auf 20° C $\pm$ 0,1° konstant gehalten wurde.

[12]) Teil III.

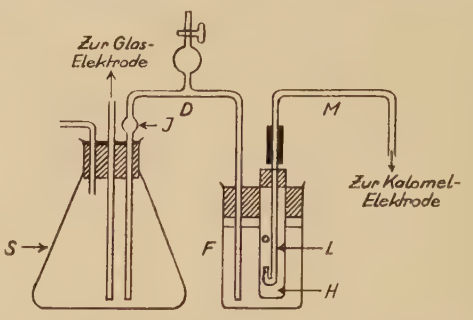


Fig. 3. Die elektrolytische Verbindung zwischen der Glas- und der Kalomelelektrode.
S = Vorratsflasche mit Seifenlösung.
D, F, H gefüllt mit Seifenlösung.
J = Glasfilterdiaphragma.
L = Rohr gefüllt mit 1 n KCl-Lösung.
M = KCl-Agarbrücke.

Die Meßresultate sind in Tabelle I gesammelt. Eine Korrektur für das Diffusionspotential ist nicht eingeführt worden.

Tabelle I.
Die Hydrolyse des Natriumkaprinats bei 20° C.

N_W	p_H	$a_{OH'}$	γ
0,006649	7,18	$1,03 \cdot 10^{-7}$	$1,54 \cdot 10^{-5}$
0,008477	7,26	$1,23 \cdot 10^{-7}$	$1,45 \cdot 10^{-5}$
0,01007	7,31	$1,38 \cdot 10^{-7}$	$1,37 \cdot 10^{-5}$
0,01279	7,35	$1,51 \cdot 10^{-7}$	$1,18 \cdot 10^{-5}$
0,01556	7,38	$1,62 \cdot 10^{-7}$	$1,04 \cdot 10^{-5}$
0,01768	7,37	$1,58 \cdot 10^{-7}$	$0,896 \cdot 10^{-5}$
0,01963	7,37	$1,58 \cdot 10^{-7}$	$0,807 \cdot 10^{-5}$
0,02054	7,36	$1,55 \cdot 10^{-7}$	$0,754 \cdot 10^{-5}$
0,02125	7,35	$1,51 \cdot 10^{-7}$	$0,712 \cdot 10^{-5}$
0,02496	7,39	$1,66 \cdot 10^{-7}$	$0,664 \cdot 10^{-5}$
0,02818	7,42	$1,78 \cdot 10^{-7}$	$0,632 \cdot 10^{-5}$
0,03087	7,44	$1,86 \cdot 10^{-7}$	$0,603 \cdot 10^{-5}$
0,03654	7,49	$2,09 \cdot 10^{-7}$	$0,572 \cdot 10^{-5}$
0,03742	7,49	$2,09 \cdot 10^{-7}$	$0,557 \cdot 10^{-5}$
0,04306	7,52	$2,24 \cdot 10^{-7}$	$0,520 \cdot 10^{-5}$
0,04601	7,55	$2,40 \cdot 10^{-7}$	$0,521 \cdot 10^{-5}$
0,04984	7,59	$2,63 \cdot 10^{-7}$	$0,528 \cdot 10^{-5}$
0,05387	7,61	$2,76 \cdot 10^{-7}$	$0,512 \cdot 10^{-5}$
0,05848	7,75	$3,80 \cdot 10^{-7}$	$0,650 \cdot 10^{-5}$
0,05894	7,70	$3,39 \cdot 10^{-7}$	$0,575 \cdot 10^{-5}$
0,06483	7,81	$4,45 \cdot 10^{-7}$	$0,686 \cdot 10^{-5}$
0,06558	7,87	$5,01 \cdot 10^{-7}$	$0,764 \cdot 10^{-5}$
0,06928	7,93	$5,76 \cdot 10^{-7}$	$0,831 \cdot 10^{-5}$
0,07825	8,07	$7,94 \cdot 10^{-7}$	$1,015 \cdot 10^{-5}$
0,08770	8,21	$1,10 \cdot 10^{-6}$	$1,25 \cdot 10^{-5}$
0,08840	8,23	$1,45 \cdot 10^{-6}$	$1,30 \cdot 10^{-5}$
0,1001	8,43	$1,82 \cdot 10^{-6}$	$1,82 \cdot 10^{-5}$
0,1162	8,72	$3,55 \cdot 10^{-6}$	$3,05 \cdot 10^{-5}$
0,1201	8,74	$3,72 \cdot 10^{-6}$	$3,09 \cdot 10^{-5}$
0,1303	8,86	$4,90 \cdot 10^{-6}$	$3,76 \cdot 10^{-5}$
0,1485	9,05	$7,60 \cdot 10^{-6}$	$5,41 \cdot 10^{-5}$
0,1709	9,19	$1,05 \cdot 10^{-5}$	$6,13 \cdot 10^{-5}$
0,1923	9,29	$1,32 \cdot 10^{-5}$	$6,86 \cdot 10^{-5}$
0,2849	9,41	$1,74 \cdot 10^{-5}$	$6,10 \cdot 10^{-5}$
0,3889	9,43	$1,82 \cdot 10^{-5}$	$4,68 \cdot 10^{-5}$

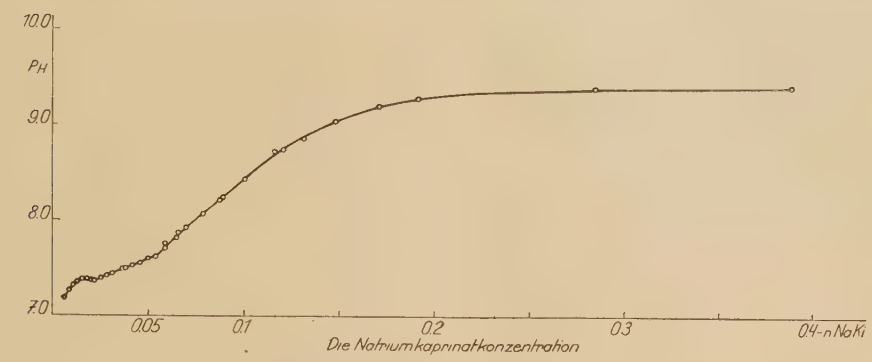


Fig. 4. Die p_H-Kurve des Natriumkaprinats bei 20° C.

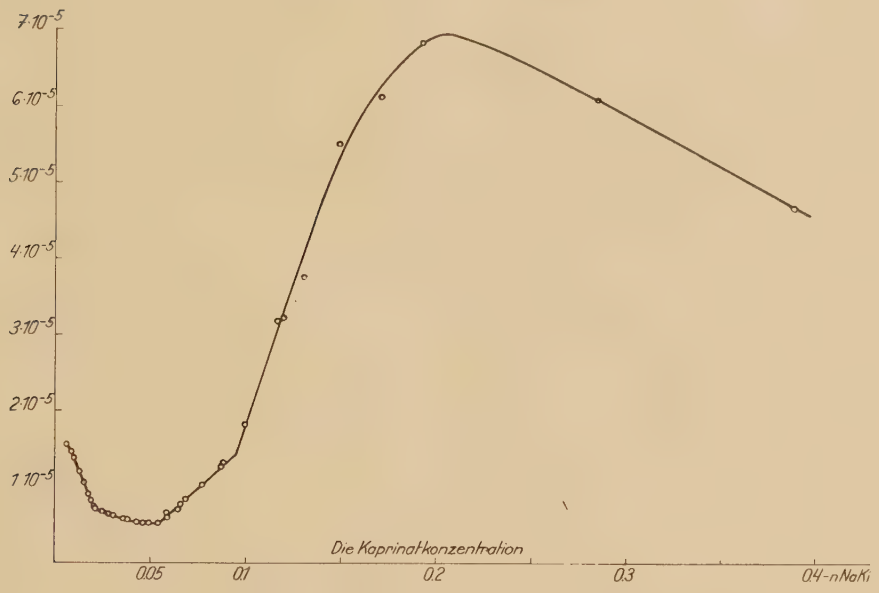


Fig. 5. Der Hydrolysegrad des Natriumkaprinats bei 20° C.

Wegen der verhältnismäßig großen Löslichkeit der Hydrolyseprodukte ist die Hydroxylionenaktivität der Kaprinatlösungen gegen Kohlensäure und überschüssige Kaprinsäure sehr empfindlich. Die gefundenen Werte sind deshalb durchweg zu niedrig ausgefallen[13]). Dessen ungeachtet oder sogar eben wegen des kleinen Kaprinsäureüberschusses der Lösungen, treten die verschiedenen Konzentrationsgebiete sehr deutlich hervor. Die Ausnutzung der p_H-Messungen zur Klarlegung der Natur der Hydrolysegleichgewichte wird durch diesen Überschuß jedoch erheblich erschwert.

Mit Hilfe einer graphischen Darstellung der Konzentrationsabhängigkeit der p_H-Werte wird ein Überblick über die Meßresultate gegeben (Fig. 4). Hieraus geht hervor, daß die p_H-Kurve in mehrere Abschnitte zerfällt: Bei den größten Verdünnungen steigt der p_H-Wert zuerst schnell mit zunehmender Konzentration an, um dann etwas unterhalb 0,02-n beinahe konstant zu werden. Von 0,022-n an beginnt ein neuer Zuwachs und wird dann von etwa 0,05-n ab deutlich schneller. Oberhalb 0,1-n fängt die Zunahme des p_H-Wertes an wieder langsamer zu werden und wird schließlich etwa von 0,2-n an sehr langsam.

Die verschiedenen Konzentrationsgebiete, welche also bezüglich der Hydrolyse beobachtet werden können, treten noch deutlicher in dem Verlauf der Hydrolysegradkurve hervor. Man kann hier sechs verschiedene Gebiete unterscheiden: 1. Bei den größten Verdünnungen bis zu der Grenzkonzentration 0,021-n hinauf nimmt der Hydrolysegrad verhältnismäßig schnell ab. 2. Zwischen der Grenzkonzentration und etwa 0,055-n

[13]) Die Frage der Kohlensäurekorrektion sowie die Wirkung kleiner Fettsäureüberschüsse wird in einer späteren Arbeit dieser Reihe behandelt.

setzt sich die Abnahme in viel langsamerem Tempo fort. 3. Von der letztgenannten Konzentration bis zu der kritischen Konzentration 0,095-n hinauf nimmt der Hydrolysegrad langsam zu. 4. Oberhalb der kritischen Konzentration folgt dann ein Gebiet mit recht steil emporsteigender Hydrolysegradkurve. 5. Zwischen etwa 0,15-n und 0,2-n wird die Zunahme wieder allmählich langsamer. 6. Bei der letztgenannten Konzentration läuft der Hydrolysegrad durch ein Maximum und fängt wieder an abzunehmen.

Besprechung der Hydrolysegleichgewichte.

In den verschiedenen Konzentrationsgebieten müssen verschiedene Hydrolysegleichgewichte vorherrschen.

In den größten Verdünnungen, wo Kaprinsäure als Produkt der Hydrolyse entsteht, wird das Hydrolysegleichgewicht durch die Gleichung 1 [I, 3][14]) geregelt:

$$\gamma = \sqrt{\frac{K_w}{K_F} \cdot \frac{f_{Ki'}}{c}}. \qquad (1)$$

(K_F = Dissoziationskonstante der Kaprinsäure; c = Kaprinatkonzentration; $f_{Ki'}$ = Aktivitätskoeffizient der Kaprinationen.)

Die Kohlensäurewirkung des Wassers macht sich sehr deutlich bemerkbar; ebenso ist die Hydroxylionenaktivität gegen kleine Kaprinsäureüberschüsse sehr empfindlich. Wenn wir mit einem Kaprinsäuregehalt des Kaprinats von 0,11 Mol-Proz. und einem Kohlensäuregehalt des Wassers von $11{,}1 \cdot 10^{-6}$ m ($\varkappa_{aq} = 0{,}7 \cdot 10^{-6}$ rez. Ohm) rechnen und Korrektur einführen, so steigt die Hydroxylionenaktivität der betreffenden Lösungen um das zwölf- bis vierzehnfache.

In den untersuchten Kaprinatlösungen tritt ja keine Kaprinsäure in ausgeschiedener Form auf. Hier fehlt deshalb das für die höheren Seifen eben unterhalb der Grenzkonzentration oft vorkommende Gebiet mit konstantem Hydrolysegrad [II].

Von großem Interesse ist, daß, obwohl die Kaprinatlösungen beiderseits der Grenzkonzentration frei von ausgeschiedenen Hydrolyseprodukten sind, aus dem Verlauf der Hydrolysegradkurve jedoch deutlich hervorgeht, daß eine Veränderung des Hydrolysegleichgewichts bei 0,021-n eintreten muß. Oberhalb dieser Konzentration führt die Hydrolyse, wie wir gesehen haben, zur Bildung eines löslichen sauren Kaprinats.

In logarithmischem Koordinatensystem ist die experimentelle Hydrolysegradkurve zwischen 0,021-n und 0,055-n eine langsam abfallende Gerade, deren Neigung = — 0,34 ist. — Die Kohlensäurewirkung und der Kaprinsäureüberschuß machen sich auch in diesem Gebiet stark bemerkbar. Wenn Korrektur eingeführt wird, steigt die Hydroxylionenaktivität, die Neigung der $\log \gamma$ — $\log c$-Kurve wird durch diese Korrektur jedoch nur wenig beeinflußt.

Es ist schwierig, auf Grund des Verlaufs der Hydrolysekurve, die Natur des Hydrolysegleichgewichts zwischen 0,021-n und 0,055-n eindeutig zu beweisen. Am nächsten liegt die Annahme, daß das lösliche saure Kaprinat, das hier vorkommt, aus KiHKi'-Ionen, d. h. aus den Ionen der sauren Seife 1 Mol Seife · 1 Mol Fettsäure besteht. Eine andere Möglichkeit ist, daß die Hydrolyse sogleich von der Grenzkonzentration an zu den Ionen der bei etwas höherer Konzentration ausgeschiedenen kristallinisch-flüssigen sauren Seife führt. In diesem Fall hätte man also mit Ki_2HKi''-Ionen zu rechnen.

Nach der alten Hydrolysetheorie würde man sich die Entstehung der KiHKi'-Ionen durch die Reaktion 2 vorstellen:

$$HKi + Ki' \rightleftarrows KiHKi'. \qquad (2)$$

Die KiHKi'-Ionen müssen aber ihrerseits mit H·- und Ki_2''-Ionen im Gleichgewicht stehen:

$$KiHKi' \rightleftarrows H\cdot + Ki_2''. \qquad (3)$$

Oberhalb 0,021-n muß man also mit dem Vorkommen von Doppelionen rechnen.

Nun geht ja die neue Hydrolysetheorie eben von der Annahme aus, daß eine Anionenassoziation von der Grenzkonzentration an vorkommt. Nach ihr würden die KiHKi'-Ionen durch die Hydrolyse der Doppelionen, also nach Gleichung (3), entstehen. Die Hydroxylionenaktivität kann man dann wie folgt berechnen [III, 10]:

$$a_{OH'} = \sqrt{\frac{K_w}{K_F} \cdot a_{Ki'} + \frac{K_w}{Ks_1} \cdot a_{Ki_2''}} = \qquad (4)$$

$$= \sqrt{\frac{K_w}{K_F} \cdot c \cdot (1 - x) \cdot f_{Ki'} + \frac{K_w}{Ks_1} \cdot x \cdot \frac{c}{2} \cdot f_{Ki_2''}}$$

(Ks = Dissoziationskonstante der KiHKi'-Ionen bei ihrer Dissoziation in H·- und Ki_2''-Ionen; $a_{Ki'}$ und $a_{Ki_2''}$ = Aktivität der einfachen bzw. der zweifachen Kaprinationen; $f_{Ki'}$ und $f_{Ki_2''}$ = die betreffenden Aktivitätskoeffizienten; $x = 2\,\frac{[Ki_2'']}{c}$ = der zu Doppelionen assoziierte Anteil der Kaprinationen.)

[14]) Eingeklammert gebe ich diejenige Bezeichnung jeder Gleichung an, welche diese im Teil III dieser Reihe hatte. Mit römischen Ziffern wird der Abschnitt, in dem die Gleichung vorkam, mit arabischen die Nummer der Gleichung selbst bezeichnet.

Für den Hydrolysegrad erhält man den Ausdruck:

$$\gamma = \frac{1}{\sqrt{c}} \cdot \sqrt{\frac{K_w}{K_F} \cdot (1-x) \cdot f_{Ki'} + \frac{K_w}{K_{S_1}} \cdot \frac{x}{2} \cdot f_{Ki_2''}}. \quad (5)$$

Nach der Theorie ist also eine abfallende $\log \gamma$ — $\log c$-Kurve zu erwarten. Bei vollständiger Assoziation ($x \approx 1$) würde ihre Neigung etwas größer als — 0,5 sein. Wenn die Assoziation allmählich zunimmt, kann die Neigung kleiner als — 0,5 werden. Der Verlauf der experimentellen Hydrolysegradkurve zwischen 0,021-n und 0,055-n stimmt also mit dem in diesem letzten Fall nach der neuen Theorie zu erwartendem gut überein.

Auch wenn Ki_2HKi''-Ionen in dem betreffenden Gebiet durch Hydrolyse von Ki_3-Ionen entstehen würden, könnte aber eine Hydrolysegradkurve mit der experimentell gefundenen Neigung gelegentlich erhalten werden. Es sind jedoch keine direkten Beobachtungen gemacht worden, welche auf die Bildung dieser Ionen schon von 0,021-n an hindeuteten; vielmehr scheinen dieselben, wie unten gezeigt wird, erst oberhalb 0,043-n aufzutreten. Am wahrscheinlichsten ist deshalb, daß es Doppelionen sind, die in den Kaprinatlösungen gleich oberhalb der Grenzkonzentration hydrolysieren, wie es in den Lauratlösungen bei 20° C auch der Fall ist, und daß die hierdurch gebildete lösliche saure Seife aus KiHKi'-Ionen besteht.

Sobald kristallinisch-flüssiges saures Kaprinat auftritt (oberhalb 0,055-n), fängt der Hydrolysegrad an zu steigen. In logarithmischer Darstellung hat die Hydrolysegradkurve hier beinahe einen geraden Verlauf mit der mittleren Neigung + 1,5.

Nach der neuen Hydrolysetheorie würde die saure Seife 2 NaKi · 1 HKi durch die Hydrolyse von Ki_3'''-Ionen entstehen. Es müßten also zwischen 0,055-n und 0,097-n die Gleichungen (6) [VI B, 26] und (7) gelten:

$$a_{OH'} = \frac{K_w}{K_{S_2} P_{S_2}} \cdot a_{Ki_3'''} \cdot a_{Na^{\cdot 2}} \quad (6)$$

$$\gamma = \frac{K_w}{K_{S_2} P_{S_2}} \cdot \frac{c^3}{3} \cdot y \cdot f_{Ki_3'''} \cdot f_{Na^{\cdot}}. \quad (7)$$

(K_{S_2} = Dissoziationskonstante der Ki_2HKi''-Ionen; P_{S_2} = Aktivitätsprodukt der entsprechenden sauren Seife; $y = \frac{3\,[Ki_3''']}{c}$ = der zu dreifachen Ionen assoziierte Anteil der Kaprinationen.)

In logarithmischer Darstellung gibt Gleichung (7) für Gebiete, wo y nicht sehr schnell zuwächst, eine Kurve mit der mittleren Neigung 2 oder etwas weniger. — Wenn das saure Kaprinat 2 NaKi · HK dagegen aus primär gebildeten KiHKi'- und Ki'- bzw. Na·-Ionen durch eine sekundäre Reaktion entstehen würde, würde man eine Hydrolysegradkurve erhalten, welche in logarithmischer Darstellung die Neigungstangente ≈ 3 haben müßte[15]).

Der Verlauf der experimentellen Hydrolysegradkurve zwischen 0,055-n und 0,097-n spricht also für die Annahme, daß hier dreifache Kaprinationen an dem Hydrolysegleichgewicht teilnehmen.

Von der kritischen Konzentration an verläuft die Hydrolysegradkurve noch steiler als vorher. Wie wir oben gesehen haben, verschwindet die kristallinisch-flüssige saure Seife hier und wird von einer, voraussichtlich kolloiden, fettsäureärmeren sauren Seife ersetzt. Im logarithmischen Koordinatensystem hat die Kurve hier anfangs einen fast geraden Verlauf mit der Neigung ≈ 3. Nach der neuen Theorie würde eine Kurve mit dieser Neigung durch die Hydrolyse von vier- bis sechsfachen Kaprinationen resultieren können.

Bald fängt die Hydrolyse aber an weniger schnell zuzunehmen. Oberhalb etwa 0,014 bis 0,015-n beugt sich die Hydrolysegradkurve allmählich nach unten. Hier sind wir in der oberen Hälfte desjenigen Konzentrationsgebiets, 0,095 bis 0,2-n, innerhalb dessen die äquivalente Leitfähigkeit am schnellsten abnimmt, und wo die Assoziation also schnell fortschreitet. Die Hydrolysetheorie setzt eben in diesem Gebiet ein immer langsameres Ansteigen der Hydrolysegradkurve voraus.

Im Einklang mit den Erwartungen der neuen Theorie ist auch diejenige Tatsache, daß die Hydroxylionenaktivität oberhalb etwa 0,2-n, wo die Assoziation schon weit fortgeschritten sein muß, nur sehr wenig zunimmt. Hier hydrolysieren, wohl hauptsächlich die großen, eventuell natriumhaltigen Kaprinationen, welche voraussichtlich die Hauptmasse der Seifensubstanz ausmachen.

Die Konstitution der Kaprinatlösungen.

Die experimentellen Ergebnisse stehen also auf keinem Punkt im Gegensatz zu den Forderungen der neuen Hydrolysetheorie, vielmehr hat die Hydrolyse überall eben den Verlauf, welcher nach ihr zu erwarten ist. Durch diese Untersuchung wird folglich die Auffassung erneuert gestützt, daß in den Seifenlösungen der eigentlichen Kolloidbildung eine in Stufen fortschreitende Anionenassoziation vorangeht.

[15]) Vergleiche Teil IV dieser Reihe, Gleichung (8).

Ich begründe diese Auffassung, soweit von den Kaprinatlösungen die Rede ist, außer auf die Untersuchung der Hydrolyse und mit derselben in Zusammenhang stehende Erscheinungen, auf meine Messungen der Leitfähigkeit. Außerdem können vielleicht noch die Diffusionsmessungen anderer Forscher zu ihrer Stütze herangezogen werden.

Nur bis zu der Grenzkonzentration 0,021-n hinauf verhält sich das Kaprinat wie ein normaler Elektrolyt mit zwei einwertigen Ionen. Von hier an kommen höherwertige Ionen vor; anfangs handelt es sich voraussichtlich um Doppelionen. Es wurde oben angedeutet, daß aus der Neigung der experimentellen $\log \gamma$ — $\log c$-Kurve hervorginge, daß die Anionenassoziation zwischen 0,021-n und 0,055-n allmählich zunehmen muß. Aus der Konzentrationsabhängigkeit der Größe $\gamma \cdot \sqrt{c}$ geht dies noch deutlicher hervor. Nach der Theorie wird diese Größe sich nur mit dem Assoziationsfaktor x und mit den Aktivitätskoeffizienten verändern. Wie Fig. 6 zeigt, nimmt die genannte Größe zwischen 0,021-n und 0,043-n langsam zu. Hieraus geht hervor, daß die Konstante $K_{S_1} < K_F$ sein muß und daß x zwischen den genannten Konzentrationen fortdauernd zunehmen muß. Von einer vollständigen Assoziation zu Doppelionen kann nicht die Rede sein.

Nun zeigt aber Fig. 6, daß die Größe $\gamma \cdot \sqrt{c}$ von 0,043-n an etwas schneller zu steigen beginnt.

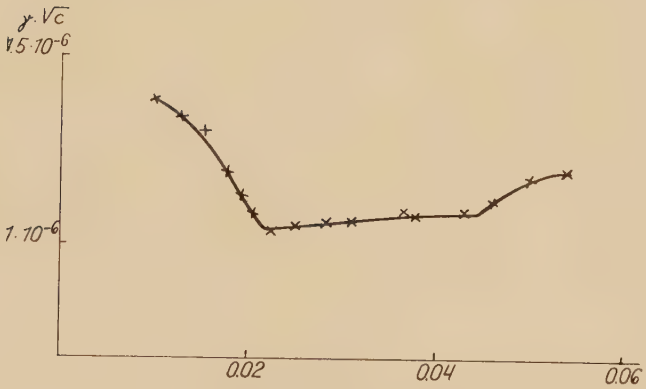


Fig. 6. Die Konzentrationsabhängigkeit der Größe $\gamma \cdot \sqrt{c} = \sqrt{\frac{K_w}{K_F} \cdot f_{Ki'} + \frac{K_w}{K_F} \cdot x \cdot \left(\frac{0{,}5\, K_F}{K_{S_1}} f_{Ki_2''} - f_{Ki'}\right)}$

Dies kann bedeuten, daß die Assoziation etwa von dieser Konzentration an schneller zuzunehmen anfängt. Vielleicht tritt schon hier eine neue Assoziationsstufe, die Ki_3'''-Ionen, auf, durch deren Hydrolyse Ki_2HKi''-Ionen zu erwarten sind. Die saure Seife 2 NaKi · 1 HKi · 13—20 H_2O scheidet sich natürlich erst dann aus, wenn die Konzentration dieser Ionen einen gewissen Mindestbetrag erreicht hat, was bei 0,055-n eintrifft.

Ich habe diejenige Konzentrationsgrenze, welche ich in einigen Fällen zwischen der Grenz- und der kritischen Konzentration beobachtet habe, mangels eines besseren Namens, „Zwischenkonzentration" genannt. Diese würde in den Kaprinatlösungen also am frühesten bei 0,043-n, am spätesten bei 0,055-n liegen. Bei ihr scheint nicht nur ein neues Hydrolysegleichgewicht, sondern auch eine neue Assoziationsstufe aufzutreten. In den Kaprinatlösungen bei 20° C treten bei dieser Grenze voraussichtlich dreifache Ionen auf, im Gegensatz zu den Lauratlösungen bei 20° C, wo die neue Stufe aus vierfachen Ionen zu bestehen scheint. In jenem Fall haben wir mit einer Seifenlösung oberhalb der Umwandlungstemperatur ihrer sauren Seife, in diesem mit einer unterhalb dieser Temperatur, zu tun.

Nach der Hydrolysetheorie wird die Größe γ/c^2 sich von 0,055-n an nur mit dem Assoziationsfaktor y und den Aktivitätskoeffizienten verändern:

$$\frac{\gamma}{c^2} = \frac{K_w}{K_{S_2} P_{S_2}} \cdot \frac{y}{3} \cdot f_{Ki_3'''} \cdot f_{Na^+}{}^2. \qquad (8)$$

Es zeigt sich, daß γ/c^2 bis zu der kritischen Konzentration hinauf verhältnismäßig konzentrationsunabhängig ist; es tritt zwischen 0,06-n und 0,09-n eine kleine Abnahme von höchstens 7 Proz. auf. Da die Abnahme des Produkts $f_{Ki_3'''} \cdot f_{Na^+}{}^2$ aber viel größer sein muß (etwa 25—50 Proz.), geht aus diesem Verhalten hervor, daß die Assoziation auch in diesem Gebiet nicht vollständig sein kann, sondern hier noch langsam zunehmen muß.

Im Gegensatz hierzu würde man nach Jander's und Weitendorf's Diffusionsmessungen[11]) eine vollständige Assoziation, und zwar zu Doppelionen, schon von 0,02-n an erwarten. Der rapide Abfall des Diffusionskoeffizienten bei der Grenzkonzentration, welche diese Forscher beobachtet haben, ist aber, wie ich schon früher betont habe[16]), voraussichtlich durch den großen Fremdelektrolytengehalt ihrer Versuchslösungen verursacht worden. Lamm und Högberg[17]) welche die Diffusion in elektrolytfreien Kaprinatlösungen untersuchten, fanden dagegen einen allmählichen Abfall des Diffusionskoeffizienten zwischen 0,02-n und 0,09-n. Auch dies scheint zu zeigen, daß die Assoziation zwischen der Grenz-

[16]) Teil IV.
[17]) O. Lamm und H. Högberg, Kolloid-Z. **91**, 10 (1940).

und der kritischen Konzentration nur langsam zunimmt.

Sowohl die schnelle Abnahme der äquivalenten Leitfähigkeit zwischen 0,1-n und 0,2-n[10]), wie diejenige des Diffusionskoeffizienten zwischen etwa 0,09-n und 0,15-n[17]) zeigt, daß die Assoziation hier schnell fortschreitet und einen großen Umfang erreicht. Diejenige Tatsache aber, daß der Hydrolysegrad dicht oberhalb der kritischen Konzentration noch schneller zunimmt als unterhalb derselben, zeigt, daß die Assoziation nicht direkt zur Bildung sehr großer Mizellionen führen kann, sondern daß sie noch hier über Kaprinationen mittlerer Größe gehen muß. Erst von 0,13—0,15-n an ist die Assoziation dermaßen fortgeschritten, daß ein langsameres Ansteigen des Hydrolysegrads die Folge wird. Wie bei dem Laurat tritt dies wieder etwa in der Mitte des kritischen Konzentrationsgebiets ein, und erst am Ende dieses Gebiets, bei etwa 0,2-n, hört der Hydrolysegrad auf zuzunehmen. Die experimentellen Tatsachen zeigen, daß der Assoziationsprozeß des kritischen Konzentrationsgebiets hier zu einem gewissen Abschluß gekommen sein muß.

Viele Untersuchungen über Paraffinkettensalze haben gezeigt, daß im Gebiet oberhalb der kritischen Konzentration die „Gegenionen" an die Paraffinkettenionen in großem Umfang gebunden werden[18]). Mc Bain[19]) stellt sich bekanntlich vor, daß dieser Rückgang der Dissoziation zur Bildung von einfachen Molekeln führt, welche als Vorläufer einer etwas später beginnenden Bildung des „neutralen" Kolloids aufgefaßt wird. Hartley[20]) spricht dagegen von der Bindung der Gegenionen an große Ionenmizellen. In Anbetracht der Hydrolyseerscheinungen der Seifen würde man wohl am ehesten in den Lösungen dieser Substanzen eine Anionenassoziation erwarten, welche mit einem gewissen Rückgang der Dissoziation verknüpft wäre. Hierdurch würden also mehrwertige, natriumhaltige Fettsäureionen entstehen. Von den bisher bekannten Tatsachen ausgehend, kann man aber kaum zwischen den verschiedenen Möglichkeiten entscheiden.

* * *

Den Herren Stud. chem. Claës Franzén, Olof Gustafsson und Erik Sandsten, welche bei der Ausführung der experimentellen Arbeit mir in verdienstvoller Weise behilflich waren, spreche ich meinen besten Dank aus.

Zusammenfassung.

Die Hydrolyse des Natriumkaprinats ist in qualitativer und quantitativer Hinsicht untersucht worden.

In den Kaprinatlösungen treten bei 20° C zwei Trübungsgebiete auf, wenn Kaprinsäure im Überschuß vorhanden ist. Die bei größerer Verdünnung ausgeschiedene Substanz besteht aus Kaprinsäure, die bei höherer Konzentration auftretende Trübung wird durch kristallinisch-flüssiges saures Kaprinat verursacht. In kaprinsäurefreien Kaprinatlösungen tritt nur die letzte Trübung auf.

Das kristallinisch-flüssige saure Kaprinat hat die Zusammensetzung 2 NaKi · 1 HKi · 13—20 H_2O. In seiner Mutterlösung suspendiert, wandelt es sich beim Abkühlen in ein kristallisiertes saures Kaprinat um. Diese Umwandlung ist reversibel und tritt bei 11—12° C ein. Die feste kristallisierte saure Seife zerfällt in trockenem Zustand unter teilweisem Schmelzen bei 42—43,5° C.

Die charakteristischen Konzentrationsgrenzen der Kaprinatlösungen sind mit verschiedenen Methoden bestimmt worden. Eine Übersicht über ihre Lage wird gegeben. Die Grenzkonzentration liegt bei 0,021 n; die Zwischenkonzentration bei 0,043—0,055-n; die kritische Konzentration bei 0,097-n. Das Konzentrationsgebiet, innerhalb welchem die äquivalente Leitfähigkeit schnell abnimmt, liegt zwischen 0,095-n und 0,2-n.

Die Hydroxylionenaktivität ist mit der Glaselektrode bei 20° C gemessen worden. Die Kurve des Hydrolysegrads zerfällt in mehrere Abschnitte mit je seinem Hydrolysegleichgewicht. Die Natur dieser Gleichgewichte wird diskutiert.

Unterhalb der Grenzkonzentration, wo die Hydrolyse zur Bildung freier Kaprinsäure führt, nimmt der Hydrolysegrad in normaler Weise mit steigender Konzentration ab. Von der Grenzkonzentration an wird diese Abnahme langsamer. Hier führt die Hydrolyse zur Bildung einer löslichen sauren Seife; wahrscheinlich entstehen $KiHKi'$-Ionen durch Hydrolyse von Ki_2''-Ionen. Zwischen 0,055-n und 0,095-n enthalten die Lösungen ausgeschiedenes kristallinisch-flüssiges saures Kaprinat. Dasselbe scheint durch die Hydrolyse von dreifachen Kaprinationen zu entstehen. In diesem Gebiet steigt der Hydrolysegrad mit der Konzentration. Oberhalb der kri-

---

[18]) A. Lottermoser und F. Püschel, Kolloid-Z. **63**, 5 (1933); J. W. Mc Bain und M. Betz, J. Amer. chem. Soc. **57**, 1913 (1935); G. S. Hartley, B. Collie und C. S. Samis, Trans. Faraday Soc. **32**, 795 (1936).

[19]) J. W. Mc Bain, J. physic. Chem. **43**, 671 (1939).

[20]) G. S. Hartley, Aqueous Solutions of Paraffin-Chain Salts (Paris 1936).

tischen Konzentration steigt der Hydrolysegrad anfangs noch schneller. Dies deutet auf die Hydrolyse von 4—6fachen Kaprinationen unter Bildung kolloider saurer Seife. Von etwa 0,13—0,15-n an fängt die Zunahme des Hydrolysegrads an langsamer zu werden. Bei etwa 0,2-n durchläuft er ein Maximum. Dies steht mit dem Fortschreiten der Assoziation in Zusammenhang.

Der Verlauf der Hydrolyse steht mit den Forderungen der neuen Hydrolysetheorie in bester Übereinstimmung. Die Auffassung, daß der eigentlichen Kolloidbildung in den Seifenlösungen eine in Stufen fortschreitende Anionenassoziation vorangeht, wird hierdurch erneuert gestützt. Über die Konstitution der Kaprinatlösungen bei 20° C erhält man folgendes Bild: unterhalb der Grenzkonzentration, 0,021-n, verhält sich das Natriumkaprinat wie ein normaler 1—1-wertiger Elektrolyt. Von dieser Konzentration an macht sich eine Assoziation der Kaprinationen bemerkbar. Diese scheint zuerst zur Bildung von Doppelionen zu führen. Von 0,043—0,055-n tritt möglicherweise eine Assoziation zu dreifachen Ionen auf. Bis zu der kritischen Konzentration ist der Umfang der Assoziation recht klein und steigt nur langsam an. Von der genannten Konzentrationsgrenze an geht die Assoziation jedoch schnell weiter, führt aber nicht direkt, wenigstens nicht ausschließlich, zur Bildung sehr großer Ionenmizellen, sondern scheint noch hier über Kaprinationen mittlerer Größe zu gehen. Von 0,13—0,15-n an scheinen jedoch die großen möglicherweise natriumhaltigen Ionen überhand zu nehmen, und bei etwa 0,2-n ist dieser Assoziationsprozeß zu einem gewissen Abschluß gekommen.

Aus dem Wissenschaftlichen Laboratorium der Firma F. Blumhoffer Nachfolger, Köln.

Über die Darstellung der Stabilität kolloider Systeme durch Isochronen und einige Beobachtungen an SiO_2-Solen.

Von Alfred Dobrowsky (Köln). (Eingegangen am 4. Juli 1941)

I. Kolloide, Stabilität und Isochronen.

Alle typischen kolloiden Lösungen sind instabil. Die Erfahrung lehrt, daß sich niemals kolloide Lösungen oder Emulsionen aus zusammenhängenden Phasen ohne Energiezufuhr bilden. Auch die thermodynamische Überlegung nach Thomson-Ostwald, daß eine Dispergierung der Materie nur durch Energieaufwand geschehen kann, beweist den metastabilen Zustand der Kolloide.

Kolloide Lösungen haben das Bestreben, durch Aggregation ihrer Teilchen den metastabilen Zustand aufzugeben. Aus Emulsionen entstehen hierbei zusammenhängende flüssige Phasen, lyophile Kolloide trennen sich in flüssige und feste Phasen. Lyophile Kolloide, die zur Synärese neigen, werden eine flüssige und feste Phase ausbilden, solche die zur Thixotropie neigen, geben unter Erhaltung der Phasenzahl Gallerten.

In vielen und technisch besonders wichtigen Fällen wird die Beständigkeit einer kolloiden Lösung durch Zusatz eines neuen Stoffes beeinflußt. Entstand schon die kolloide Lösung ihrerseits aus zwei Komponenten, so können wir dann die Zustände im Dreistoffsystem graphisch in Dreieckskoordinaten wiedergeben.

In der vorliegenden Arbeit wird aus dem Dreistoffsystem Natriumsilikat, Normalsäure und Wasser ein SiO_2-Sol aufgebaut, dessen Beständigkeit gemessen wird. Punkte gleicher Stabilitätsdauer werden durch Linien verbunden, die wir Isochronen (ἴσος = gleich, χρόνος = Zeit) nennen wollen. Es erweist sich als vorteilhaft, die Isochronen der Zeitfolge $\log t$, am besten 10^n sec ($n = 0, 1, 2 \ldots$) graphisch einzutragen.

Daher verbindet die

Isochrone	Orte der Stabilitätsdauer
0	10^0 sec = 1″
1	10^1 sec = 10″
2	10^2 sec = 1′ 40″
3	10^3 sec = 16′ 40″
4	10^4 sec = 2h 48′
5	10^5 sec = 1d 4h
6	10^6 sec = 11d 14h
7	10^7 sec = 116d

Die arithmetische Reihe der Isochronen soll also einer geometrischen (logarithmischen) Reihe der Zeitfolge entsprechen.

Durch die Methode der Isochronendarstellung erhält man einen übersichtlichen Einblick in die Stabilitätsverhältnisse der untersuchten Systeme.

Im folgenden soll die Methode zur Erforschung des SiO_2-Soles angewendet werden.

II. Die Methodik.

Als Ausgangsmaterial diente in allen Fällen Natrium silicicum Merck, das sich nach der Analyse als ein wasserhaltiges Tetranatriumheptasilikat erwies:

0,2537 g Substanz	0,1489 g SiO_2	0,0016 g Fe_2O_3	
0,3341 g	0,1960 g	0,0016 g	
0,2865 g	0,1680 g	0,0015 g	
0,5395 g Substanz	0,4177 g Glühverlust		
0,5279 g	0,4091 g		
2,3496 g Substanz	25/250	13,04 ccm	0,1 n-$AgNO_3$
		13,05 ccm	
2,3916 g Substanz	20/250	10,66 ccm	
		10,67 ccm	

$2\,Na_2O \cdot 7\,SiO_2 \cdot 9\,H_2O$ (706)

	SiO_2		Na_2O		H_2O		Fe_2O_3
ber.	59,13	ber.	17,45	ber.	22,81	ber.	—
gef.	58,68	gef.	17,21	gef.	22,55	gef.	0,63
	58,67		17,31		22,50		0,58
	58,67						0,52

Zur Natriumbestimmung wurde das nach der Abtrennung der Kieselsäure im Eindampfrückstand an Natrium gebundene Chlor titriert. Hierbei wurde der Rückstand im 250 ccm Meßkolben gelöst und 20 bzw. 25 ccm zur Analyse verwendet.

Die berechneten Werte gelten für den nach dem Abzug von Fe_2O_3 (0,6 Proz.) verbleibenden Rest, der somit gleich 100 Proz. gesetzt wurde.

85,2 g Natrium silicicum wurden in einem 500 ccm Meßkolben kalt gelöst und filtriert. 1 ccm dieser Lösung enthält 0,1 g SiO_2. Unter Natriumsilikatlösung soll im folgenden immer diese Lösung verstanden werden.

Die Gemische der Komponenten wurden stets so hergestellt, daß zu dem aus Natriumsilikat und n-Säure bestehendem Gemisch von zusammen 10 ccm verschiedene Mengen Wasser hinzugefügt wurden.

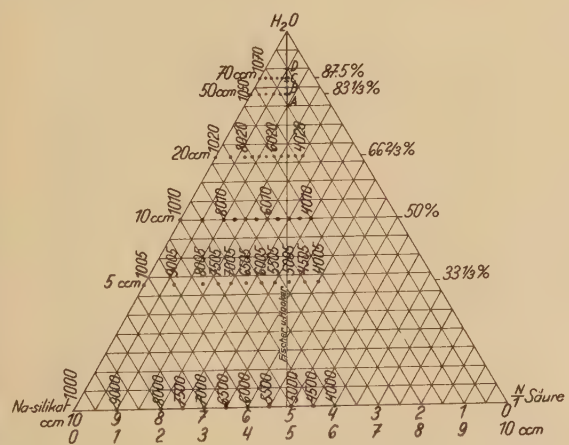


Fig. 1. Orte der in der linken Spalte der Tabelle I vermerkten Positionen.

Im Stabilitätsdreieck (Fig. 1) entsprechen

einer Wasserzugabe von ccm	die Orte mit Proz. H_2O	daher die Positionen
0	0,0	1000, 9000, ...
5	33,3	1005, 9005, ...
10	50	1010, 9010, ...
20	66,6	1020, 9020, ...
50	83,3	1050, 9050, ...
70	87,5	1070, 9070, ...

Reagenzgläser aus Jenaer Fiolaxglas wurden zur Hälfte mit der jeweiligen Lösung angefüllt. Fast alle Proben zeigten die Tendenz, zu einem Gel zu erstarren. Die Gelbildung wurde dann als vollzogen angesehen, wenn die Gallerte ein solches Maß an Formbeständigkeit erreichte, daß der Inhalt aus dem waagerecht gelegten Rohr nicht auslief. Diese Art, die Stabilitätsdauer eines Sols zu beurteilen, ist durchaus eindeutig, wenn man die Vorsicht walten läßt, eine beginnende Gelatinierung nicht durch Schütteln zu unterbrechen.

Die zur Gelatinierung des Kieselsäuresols erforderlichen Zeiten sowie den p_H-Wert der Sole kann man für einige Punkte aus der Tabelle I ersehen. Natürlich waren zur genauen Darstellung der Verhältnisse erheblich mehr Positionen erforderlich, insbesondere in Gebieten, wo kleine Änderungen in der Zusammensetzung große Abweichungen in der Stabilität zur Folge hatten.

In den Fig. 2—7 sind die Beständigkeitsver-

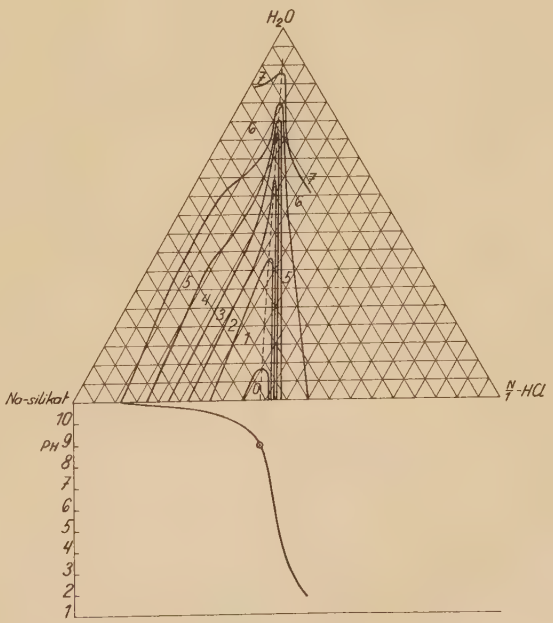


Fig. 2

Tabelle 1.

Position	ccm Na-silikatlösung 1 ccm = 0,1 g SiO_2	ccm N/1 Säure	ccm H_2O	HCl		H_2SO_4		H_3PO_4		Bernsteinsäure		Weinsäure		β-Naphthalinsulfosäure		HCl, 1% NaCl	
				p_H	log sec	p_H	log sec	p_H	log sec	p_H	log sec	p_H	log sec	p_H	log sec	p_H	log sec
9000	9	1	0	11,3	6,12	11,1	6,00	11,4	6,17	11,0	5,93	11,0	5,98	11,0	5,83		3,06
9005			5	11,1	6,14	11,0	6,15	11,3	6,17	10,9	6,05	10,9	6,05	10,0	6,02		3,62
9010			10	11,0	6,25	10,9	6,24	11,0	6,27	10,9	6,24	10,9	6,23	10,0	6,19		4,27
8000	8	2	0	10,8	4,50	10,8	4,82	11,0	5,54	10,8	4,32	10,8	4,58	10,8	4,00		2,08
8005			5	10,8	5,15	10,8	5,57	10,9	5,90	10,8	5,26	10,8	5,48	10,8	5,19		2,89
8010			10	10,8	5,90	10,8	5,95	10,9	6,17	10,8	5,82	10,8	5,94	10,8	5,74		3,53
8020			20	10,8	6,35	10,7	6,41	10,8	6,46	10,8	6,39	10,8	6,47	10,8	6,33		4,38
8050			50	10,6	6,88	10,6	6,91	10,8	6,97	10,7	7,05	10,6	6,80	10,8	6,89		5,35
7500	7,5	2,5	0		3,35		4,15		4,65								1,78
7505			5		4,79		5,25		5,65								2,38
7510			10		5,54		5,85		6,11								3,23
7520			20		6,30		6,38		6,44								4,03
7000	7	3	0	10,5	2,55	10,4	3,63	10,7	4,65	10,3	2,38	10,4	3,08	10,5	2,56		0,00
7005			5	10,5	4,20	10,4	4,95	10,7	5,54	10,3	4,10	10,4	4,58	10,5	4,17		1,78
7010			10	10,5	5,25	10,4	5,72	10,7	6,04	10,3	5,35	10,4	5,59	10,5	5,25		2,62
7020			20	10,5	6,20	10,4	6,24	10,7	6,47	10,3	6,30	10,4	6,37	10,5	6,20		3,56
7050			50	10,4	6,92	10,4	6,83	10,6	6,99	10,2	6,90	10,4	6,95	10,5	6,89		4,99
7070			70	10,3		10,3		10,5	7,31	10,1		10,3	7,25	10,4	7,23		5,35
6500	6,5	3,5	0		1,48		2,08		4,20								0,00
6505			5		3,50		4,25		5,31								2,08
6510			10		4,43		5,40		6,00								2,38
6520			20		6,08		6,15		6,44								3,05
6000	6	4	0	9,8	1,30	9,5	1,30	10,3	3,38	9,0	0,00	9,6	0,00	9,9	0,00		0,00
6005			5	9,8	2,08	9,3	2,86	10,3	5,00	9,0	1,79	9,6	0,48	9,9	2,93		1,78
6010			10	9,7	3,50	9,3	4,35	10,3	5,90	9,0	3,21	9,4	0,78	9,9	4,33		1,78
6020			20	9,7	5,52	9,3	5,96	10,3	6,38	9,0	5,72	9,2	5,82	9,9	5,94		2,62
6050			50	9,7	6,88	8,7		10,3	7,13	9,0	6,40	9,2	6,99	9,8	6,94		4,10
6070			70	9,7		8,6		10,2		9,0		9,2		9,8			5,16
5500	5,5	4,5	0		1,00		1,48		2,90								0,00
5505			5		1,78		1,78		4,39								1,78
5510			10		2,48		2,38		5,66								1,78
5520			20		3,45		3,50	9,6	6,33								2,08
5500	5	5	0	3,3	5,40	2,7	2,48	9,6	1,47	6,3	2,48	8,2	3,14	7,8	0,00		5,50
5505			5	3,2	5,70	2,9	5,52	8,8	2,90	6,0	2,68	8,0	3,59	7,8	1,78		5,64
5510			10	3,5	5,95	3,0	5,96	8,8	4,90	6,0	3,08	7,6	3,88	7,6	2,38		
5520			20	3,8	6,36	3,3	6,35	8,6	6,25	6,0	3,40	7,2	4,26	7,3	4,06		6,24
5550			50	3,9	6,40	3,5	6,48	8,5	7,19	5,9	4,10	6,7	5,02	6,6	6,69		6,55
5570			70	4,0	7,02	3,7	7,07	8,4		5,9	4,58	6,7	5,33	6,6	7,14		6,86
4500	4,5	5,5	0		6,04		6,03		2,55								6,10
4505			5		6,44		6,44		2,38								6,45
4510			10		6,77		6,66		3,18								6,27
4520			20		7,11		7,06		5,73								
4000	4	6	0	1,0	5,95	1,0	6,13	7,4	2,38	5,0	3,66	4,0	4,86	0,8	0,00		6,07
4005			5	1,0	6,44	1,2	6,60	7,3	2,78	5,0	4,10	4,0	5,22	0,9	6,80		6,46
4010			10	1,1	6,75	1,6	6,89	7,2	2,90	5,0	4,32	4,0	5,48	1,2	7,08		6,72
4020			20	1,1	7,17	1,7	7,18	7,2	3,60	5,0	4,81	4,0	5,83	1,5			

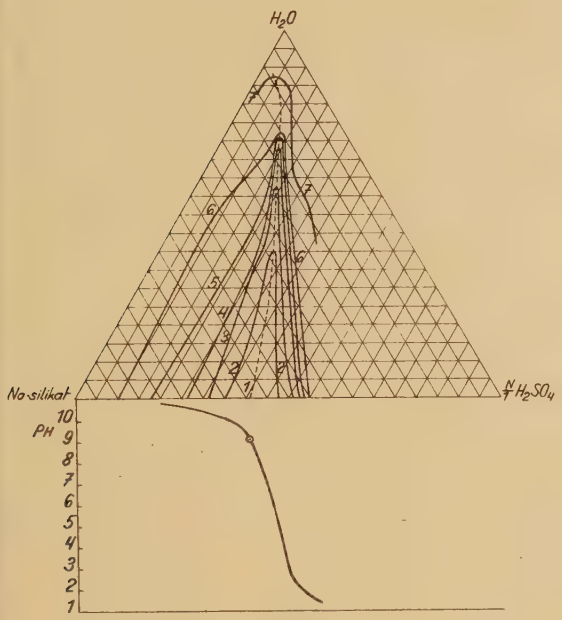


Fig. 3

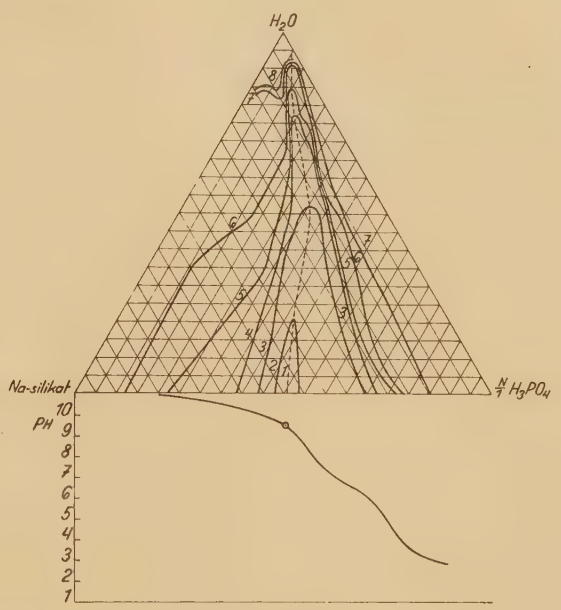


Fig. 4

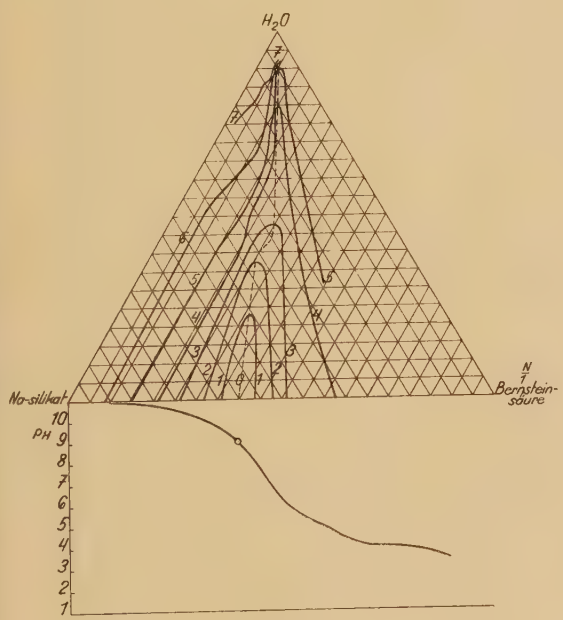


Fig. 5

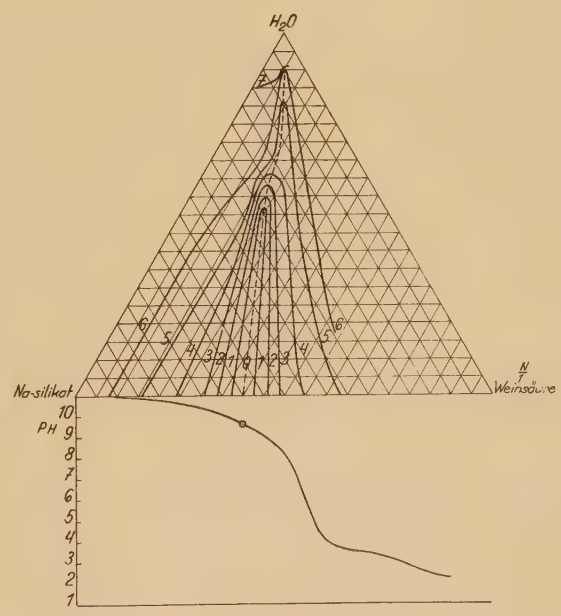


Fig. 6

hältnisse der aus Natriumsilikatlösung mit Salzsäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure, Bernsteinsäure, Weinsäure und β-Naphthalinsulfosäure erhaltenen Kieselsäuresole durch Isochronen dargestellt. Die letzte Säure wurde gewählt, um die Wirkung eines großen Anions zu studieren.

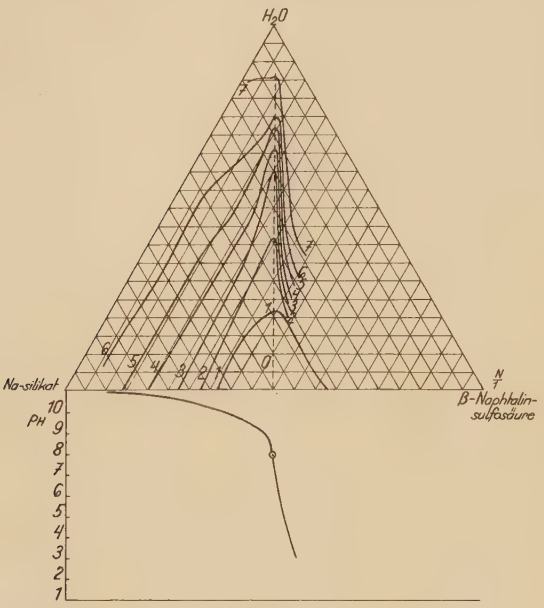


Fig. 7

III. Auswertung der Beobachtungen.

Im allgemeinen ändert sich die Stabilität, das heißt, drängen sich die Isochronen dort am meisten zusammen, wo die p_H-Linien am engsten liegen, oder mit anderen Worten, wo die Titrationskurve am steilsten verläuft. Zwischen den beiden Faktoren herrscht Proportionalität. Daraus ergibt sich:

Wenn in einem Stabilitätsdreieck die Isochronen in gleichen Abständen folgen, so bildet die Zusammensetzung (wenigstens entlang kleiner Strecken) eine arithmetische Reihe, aber die Stabilitätsdauer eine geometrische, vorausgesetzt, daß die Isochronen wie in unserem Fall logarithmische sind.

Es folgt, wenn x die Säuremenge bedeutet:

$$\frac{-\frac{\partial p_H}{\partial x}}{\frac{\partial \log t}{\partial x}} = \frac{-\partial p_H}{\partial \log t} = \text{konst.},$$

woraus sich, da

$$p_H = \log \frac{1}{[H^+]} = -\log [H^+]$$

ist,

$$\frac{[H^+]}{t} = \text{konst.}$$

ergibt.

Die Stabilitätsdauer ist also im betrachteten Gebiet der Wasserstoffionenkonzentration direkt proportional.

Die Proportionalität zwischen p_H-Gefälle und Änderung der Stabilität gilt aber nicht nur innerhalb eines einzelnen betrachteten Systems, sondern allgemein, wie aus folgenden Beobachtungen hervorgeht:

1. Am steilsten fällt die Titrationskurve bei der β-Naphthalinsulfosäure ab. Dort folgen auch die Isochronen einander dichter als in den übrigen Systemen.

2. Überzeugend tritt im H_3PO_4-System die Parallelität der Steilheit der Titrationskurve und der engen Aufeinanderfolge der Isochronen hervor. Hier verläuft die Titrationskurve, abweichend vom üblichen, im stark sauren Gebiet zwischen $p_H = 6$ und $p_H = 4$ am steilsten und tatsächlich drängen sich die Isochronen auch in diesem Gebiet am meisten zusammen.

3. Die Bernsteinsäure weist die flachste Titrationskurve auf, und wirklich liegen auch dort die Isochronen weiter als in den anderen Systemen voneinander ab.

4. Ein großes Säureanion (β-Naphthalinsulfosäure) macht in hohen Konzentrationen das Kieselsäuresol instabil.

5. Auf der linken (alkalischen) Hälfte der Stabilitätsdreiecke drängen sich die Isochronen niemals so zusammen wie auf der rechten (sauren), da es auf der alkalischen Seite keinen so starken p_H-Abfall gibt. Freilich könnte auch eingewendet werden, daß hier die Verhältnisse anders liegen, da durch die geringe Säurezugabe nur ein Teil der Kieselsäure des Natriumsilikats als Sol in Freiheit gesetzt worden ist.

Verbindet man die Scheitelpunkte aller Isochronen, so erhält man bei einwertigen Säuren eine Gerade, bei mehrwertigen Säuren jedoch Kurven. Diese Linien, die die Orte schnellster Gelbildung, das heißt der kurzlebigsten Sole verbindet, nenne ich Tachydrome ($\tau\alpha\chi\acute{\upsilon}\varsigma$ = schnell, $\delta\rho\acute{o}\mu o\varsigma$ = Weg); sie ist in den Isochronendiagrammen gestrichelt eingezeichnet.

Die zum Minimum der Stabilität gehörigen p_H-Werte werden erhalten, indem der Schnittpunkt der Tachydrome mit der Dreiecksseite, die Natriumsilikat mit der Säure verbindet, auf die Titrationskurve projiziert wird. In den Fig. 2—7 ist dieser Punkt auf der Titrationskurve eingekreist.

Die Gleichung der Tachydrome lautet:

$$\frac{\partial \log t}{\partial x} = 0,$$

wenn x die Säuremenge bedeutet.

Die Bedingung für das Maximum der Steilheit der Titrationskurve ist:

$$\frac{\partial^2 p_H}{\partial x^2} = 0$$

und $\frac{\partial p_H}{\partial x} = -a \cdot x$, wobei a für die zur steilsten Stelle gehörige Säuremenge ein Maximum wird.

Tabelle II.

Die Tachydrome ist eine	bei der Säure	der Wertigkeit	Im Stabilitätsminimum ist der p_H-Wert	ist die Zusammensetzung ccm Natr.-Silikatlösg.	ccm N/1 Säure
Gerade	HCl	1	8,9	5,6	4,4
	β-Naphthalinsulfosäure	1	8,0	5,0	5,0
Kurve	H_2SO_4	2	8,0	5,9	4,1
	Bernsteinsäure	2	9,0	6,0	4,0
	Weinsäure	2	9,6	6,0	4,0
	Phosphorsäure	3	9,5	4,9	5,1

Daß die Tachydrome bei einwertigen Säuren eine Gerade ist und bei mehrwertigen Säuren eine Kurve, hängt damit zusammen, daß die Linien gleicher p_H-Werte bei einwertigen Säuren geradlinig verlaufen (Fig. 8), die bei mehrwertigen Säuren wegen der Komplikation durch die stufenweise Dissoziation zum Teil gekrümmt sind (Fig. 9), ferner auch damit, daß die Titrations-

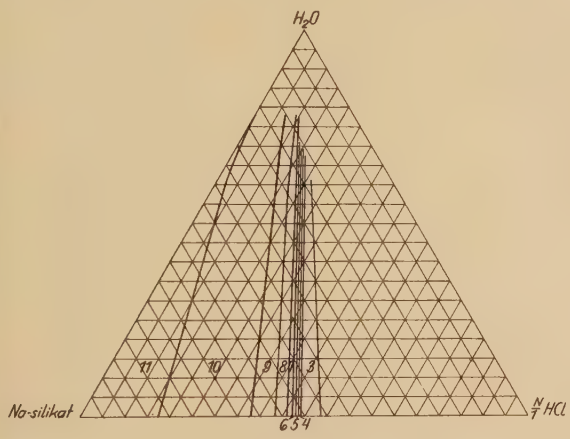


Fig. 8. p_H-Diagramm.

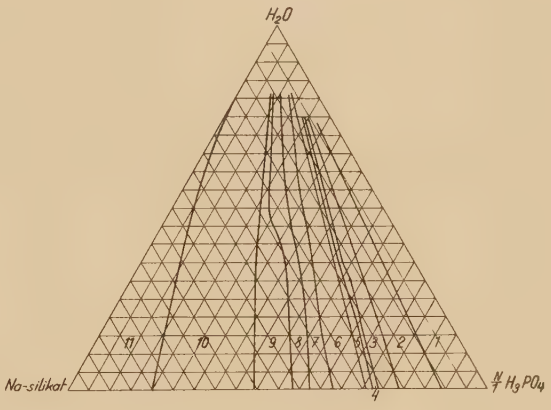


Fig. 9. p_H-Diagramm.

kurve bei mehrwertigen Säuren mehrere Wendepunkte aufweist; diese sind aber für das Zusammenlaufen der Isochronen ausgezeichnete Punkte.

IV. Die Versuche von Martin H. Fischer und Hooker.

Martin H. Fischer und Hooker[1]) haben SiO_2-Sole aus gleichen Volumina von 0,5 molarer Natriummetasilikatlösung und n-Säuren (HCl, H_2SO_4, $CH_3 \cdot COOH$ und $CH_3 \cdot CH(OH) \cdot COOH$) unter Zusatz verschiedener Wassermengen hergestellt.

Sie fassen ihre Beobachtungen in folgender Tabelle III (linker Teil) zusammen:

Tabelle III.

Versuche M. H. Fischers: Konzentration des Gemisches 5 ccm 0,5 mol Na_2SiO_3 5 ccm n-Säure mit	Erscheinung nach 2—10 Tagen	Eigene Versuche: Im Diagramm, Fig. 1, der Linie AD entsprechend mit	somit dem Punkt
5 ccm H_2O	Fest, trockenes Gel	40 ccm H_2O = 80 Proz.	A
7,5 ccm H_2O	Fest, trockenes Gel	48 ccm = 83 Proz.	
10 ccm H_2O	Fest, trockenes Gel	56,6 ccm = 85 Proz.	B
12,5 ccm H_2O	viskoses Gel	66,5 ccm = 87 Proz.	C
15 ccm H_2O	viskoses Sol	73,3 ccm = 88 Proz.	
17,5 ccm H_2O	opalesz. Sol	82 ccm = 89 Proz.	
20 ccm H_2O	kaum opaleszier.	90 ccm = 90 Proz.	
22,5 ccm H_2O	wasserklar	98 ccm = 91 Proz.	D

[1]) M. H. Fischer u. M. O. Hooker, Die lyophilen Kolloide. Kolloid-Beih. **40**, 241 (1934) u. (Dresden u. Leipzig 1935).

Die amerikanischen Forscher kamen zu den Behauptungen, daß

1. die Beständigkeit des Kieselsäuresols unabhängig ist vom p_H-Wert,

2. auch unabhängig ist von der Art der verwendeten Säure,

3. dagegen allein abhängig ist von der zugesetzten Wassermenge.

Wie erklären sich nun diese Feststellungen, die mit den in dieser Arbeit gebrachten Ausführungen in Widerspruch stehen?

Martin H. Fischer und Hooker haben das Dreistoffsystem nur einer sehr beschränkten Variation unterworfen. Nach der in der vorliegenden Arbeit eingeführten Dreiecksdarstellung liegen die Orte der von den amerikanischen Forschern untersuchten Sole auf der kurzen Linie AD (Fig. 1), denn identische p_H-Verhältnisse (1 Säureanion : 1 Na) liegen in meinem Diagramm bei einer Mischung von 4,9 ccm Säure und 5,1 ccm Natriumsilikatlösung vor bzw. auf der Verbindungslinie von diesem Punkt zur H_2O-Ecke. Da 5 ccm der Natriumsilikatlösung von Fischer und Hooker nur 0,15 g SiO_2 enthalten, arbeiteten diese in verdünnteren Lösungen (siehe Tabelle III, rechter Teil).

Sucht man in den einzelnen Stabilitätsdreiecken die Lebensdauer der durch die Linie AD gegebenen Sole auf, so sieht man, daß die Sole der Zusammensetzung AB durchwegs zwischen den Isochronen 5 und 6 liegen, also eine Lebensdauer von 10^5—10^6 sec (etwa 1 bis 11 Tage) haben, die der Zusammensetzung CD aber eine solche von über 10^7 sec (etwa 3 Monate), alles in bester Übereinstimmung mit den amerikanischen Autoren. Die Beobachtungen Fischer's bestehen zu Recht, wie es bei einem so zuverlässigen Forscher ja auch nicht anders erwartet werden konnte, aber die aus dem sehr engen Gebiet abgeleiteten Erfahrungen können nicht auf das ganze System ausgedehnt werden. Zu wesentlich anderen Ergebnissen wären die amerikanischen Forscher gekommen, wenn sie SiO_2-Sole anderer Zusammensetzung z. B. zwischen den Positionen 4000—4005 (Fig. 1) untersucht hätten.

V. Der Einfluß von Alkalichloriden auf SiO_2-Sole

Hier mag noch etwas über die Beständigkeitsverhältnisse des SiO_2-Sols gegenüber Elektrolyten gesagt werden, die, wie Freundlich[3]) ausführt, merkwürdig und noch ungeklärt sind.

[2]) Loc. cit., S. 375.

[3]) Freundlich, Kapillarchemie, III. Auflage (Leipzig 1930), 398; ferner Freundlich und H. Cohn, Kolloid-Z. **39**, 28 (1926).

Verdünnte Sole sind Elektrolyten gegenüber sehr beständig. Zusatz von Alkali- oder Erdalkalisalzen führt nicht zu einer raschen Flockung oder Gelatinierung. Stärker wirkt Aluminiumsulfat und Salze basischer Farbstoffe.

Setzt man einem SiO_2-Sol eine geringe Alkalimenge zu, so wird das Sol unbeständig. Es verhält sich hierbei wie ein negatives hydrophobes Sol, bei dem es wesentlich auf die Kationen ankommt, denn die Koagulationswirkung der zweiwertigen Kationen ist geringer. Bei größeren Alkalikonzentrationen nehmen die Koagulationswerte wieder zu. Bei einem p_H von etwa 9,5—11 soll ein Minimum der Beständigkeit liegen, eine Beobachtung, die auch schon Flemming[4]) machte. Das Anwachsen der Koagulationswerte im alkalischen Gebiet ist verständlich, da Alkali die Kieselsäure einfach löst. Die sensibilisierende Wirkung kleiner Alkalikonzentrationen ist dagegen trotz mannigfacher Deutungsversuche noch ungeklärt.

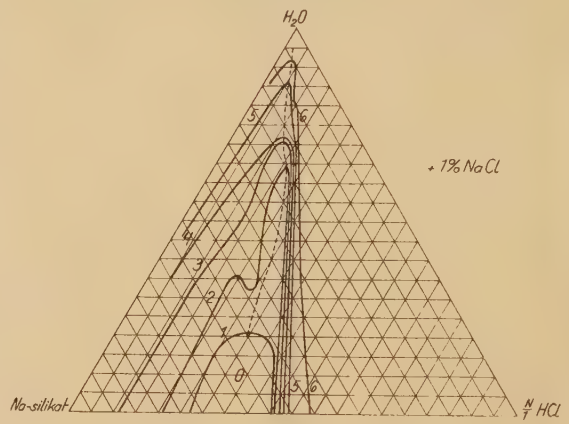


Fig. 10

Im Isochronendiagramm (Fig. 10) ist ein erster Versuch gemacht worden, den Einfluß einer Zugabe von NaCl zu studieren, und zwar wurde 0,01 g NaCl pro 1 ccm der kolloiden SiO_2-Lösung zugefügt. Da die p_H-Verhältnisse hierdurch nicht geändert werden, ist auch die charakteristische Stabilitätsschwelle mit den zusammengedrängten Isochronen erhalten geblieben. Im alkalischen Teil ist durchwegs eine Verminderung der Stabilität zu bemerken. Am auffälligsten ist der Einfluß der NaCl-Zugabe im alkalischsten Gebiet um $p_H = 11$, also im Gebiet der höchsten Silikatkonzentration.

Jedenfalls wird die verwickelte Frage des Einflusses kleiner Alkalisalzzugaben nur durch die weitere systematische Forschung mit Hilfe der Isochronenmethode einer Klärung nähergebracht werden können.

Zusammenfassung.

Entsteht ein Sol aus zwei Komponenten, so können die Zustände (z. B. die Stabilität), die

[4]) Flemming, Z. physik. Chem. **41**, 446 (1902).

durch Beifügung eines neuen Stoffes entstehen, graphisch im Dreieckskoordinatensystem wiedergegeben werden.

Orte gleicher Stabilität (= Lebensdauer des Sols) werden durch Linien verbunden, die Isochronen genannt werden, wobei man am besten die log t entsprechenden Isochronen einzeichnet.

Die Systeme Natriumsilikat—Säure—Wasser (HCl, H_2SO_4, H_3PO_4, Bernsteinsäure, Weinsäure, β-Naphthalinsulfosäure) werden mit Hilfe der Isochronenmethode untersucht. Dabei wird gefunden, daß eine Proportionalität herrscht zwischen p_H-Abfall und Änderung der Stabilität, das heißt, daß sich die Isochronen dort zusammendrängen, wo die Titrationskurve am steilsten verläuft. Die Verbindungslinie der Scheitelpunkte aller Isochronen eines Systems (Tachydrome) verbindet im Diagramm Orte kürzester Lebensdauer des Sols. Die Tachydrome ist eine Gerade bei einwertigen Säuren, eine Kurve bei mehrwertigen.

Ein großes Säureanion (β-Naphthalinsulfosäure) macht in hohen Konzentrationen das Kieselsäuresol instabiler als andere Säuren gleicher Molkonzentration.

Auf frühere Versuche anderer Forscher wird eingegangen und gezeigt, daß die abweichenden Ergebnisse darauf zurückzuführen sind, daß zu enge Konzentrationsbereiche untersucht wurden.

Aus den Forschungslaboratorien Prof. Dr. K. Heß im Kaiser-Wilhelm-Institut für Chemie, Berlin-Dahlem.

Farbstoffadsorption bei Zellulose und ihren Mahlprodukten.

Von K. Hess und W. Gramberg (Berlin). (Eingegangen am 23. Juli 1941)

1. Einleitung.

Gelegentlich einer Untersuchung[1]) über die Wirkung von Mahlvorgängen in der Schwingmühle[2]) auf hochmolekulare Stoffe ergab sich die Aufgabe, den Einfluß der Mahlung auf die Änderung der Oberflächenverhältnisse näher kennenzulernen. Hierzu wurde die Sorption von Farbstoffen herangezogen. Als Beispiel für einen hochmolekularen Stoff diente zunächst Zellulose.

F. Paneth und A. Radu[3]) haben im Rahmen einer vergleichenden Sorptionsstudie an Diamant und Kohle zur Bestimmung der Oberflächenverhältnisse auch die Oberfläche von verschiedenen Kunstseidesorten durch Farbstoffsorption bestimmt. Unter der Annahme, daß das Molekül des verwendeten Farbstoffes (Methylenblau) Würfelgestalt besitzt, berechneten Paneth und Radu aus Molekulargewicht und Dichte des Farbstoffes die Fläche, die die von Kunstseide im Endgleichgewicht adsorbierte Farbstoffmenge einnimmt. Dabei ergab sich gemäß Tabelle I, daß die durch Sorption ermittelte Oberfläche erheblich größer als die visuell bestimmbare ist, woraus gefolgert wurde, daß durch derartige Sorptionsversuche auch die innere Oberfläche (spezifische Oberfläche = visuelle Oberfläche + innere Oberfläche) erfaßt werden kann.

Tabelle I. Spezifische Oberfläche verschiedener Kunstseiden nach Paneth und Radu.

Nitroseide	Kupferseide	Azetatseide
Mikroskopisch bestimmt		
0,12 qm	0,15 qm	0,30 qm
Aus der Adsorption von Methylenblau bestimmt		
18,2 qm	4,56 qm	0,28 qm

Die von Paneth und Radu an Kunstseide ermittelten Werte bleiben um zwei bis drei Größenordnungen hinter den Werten für die spezifische Oberfläche von Zellulosefasern zurück, die sich nach K. Heß und C. Trogus[4]) aus reaktionskinetischen Versuchen für eine größere Reihe von Zellulosereaktionen mit ziemlicher Sicherheit zu 360 bis 820 m²/ccm bzw. 230 bis 530 m²/g Faser ergeben haben, und die in guter Übereinstimmung mit den Schätzungen aus der Micellgröße stehen (etwa 600 m²/ccm bzw. 387 m²/g)[5]). Die starken Abweichungen von Paneth und Radu dürften — abgesehen von der Verschiedenheit der untersuchten Faserstoffe — in erster Linie darauf zurückzuführen sein, daß für eine quantitative Auswertung derartiger Sorptionsversuche die Voraussetzungen nicht gegeben sind, indem nicht nur die Raumbeanspruchung des Farbstoffmoleküls sowie die Dicke der adsorbierten Schicht un-

[1]) K. Heß, H. Kiessig und J. Gundermann, Z. physik. Chem. Abt. B **49**, 64 (1941).

[2]) D. Bachmann, Z. Ver. Dtsch. Ing., Beih. Verfahrenstechnik **1940**, 43.

[3]) Ber. Dtsch. chem. Ges. **57**, 1220 (1924).

[4]) Z. physik. Chem. Abt. B **15**, 221 (1931).

[5]) Vgl. hierzu C. Trogus bei M. Lüdtke, Liebigs Ann. Chem. **466**, 46 (1928).

bekannt sind, sondern auch unsicher ist, ob bei den bestimmten Gleichgewichten tatsächlich eine Sättigung in der Farbstoffaufnahme erreicht ist[6]).

Man wird daher die Verwendung derartiger Sorptionsversuche in erster Linie auf relative Bestimmungen beschränken müssen. Bei den Sorptionsversuchen der vorliegenden Mitteilung wurde besonders geprüft, inwieweit Sättigungsgleichgewichte erreicht werden, indem die Farbstoffadsorption bis zu wesentlich höheren Flottenkonzentrationen bestimmt wurde, als es bisher üblich war. Um sich dabei von einer gleichmäßigen Verteilung des Farbstoffs auch im Innern der angefärbten Faser zu überzeugen, wurden mikroskopische Querschnittsuntersuchungen durchgeführt. Durch Vergleich der Röntgendiagramme der angefärbten Präparate mit denen mechanischer Mischungen von Farbstoff und Zellulosepräparat bei vergleichbarem Mischungsverhältnis wurde kontrolliert, ob es sich auch bei den höheren Flottenkonzentrationen und entsprechend höheren Farbstoffaufnahmen noch um eine flächenmäßige Farbstoffverteilung in den Präparaten und nicht etwa um gröbere Ausscheidungen von Farbstoff auf der Faser handelt.

2. Versuchsführung.

Die untersuchten Präparate. Die für die Untersuchung herangezogenen Faserpräparate waren zwei verschiedene Fichtenzellstoffe (I und II), von denen Zellstoff I auch im fabrikfeuchten Zustande (in der vorliegenden Abhandlung mit I_{H_2O} bezeichnet), d. h. unmittelbar nach Aufschluß, Bleiche und Wäsche ohne Zwischentrocknung untersucht wurde, ferner Ramie, Flachs und Viskosekunstseide sowie merzerisierte Ramie (17,5-proz. Natronlauge) und mit Natronlauge derselben Konzentration getauchter Zellstoff II. Zur Herstellung der gemahlenen Produkte wurde Zellstoff I 18 Stunden in der Porzellan-Schwingmühle gemahlen (Laboratoriumsmodell „Vibratom"; zylindrisch-konisches Mahlgefäß von 965 ccm Rauminhalt, Porzellankugeln $\varnothing = \sim 11{,}2$ mm, Gewicht der Kugelmasse 1,04 kg, freier Schwingraum 515 ccm, 5 g Mahlgut; Beschleunigung der Mühle bei 3 bis 4 mm Bahnkreisdurchmesser 36,2 m/sec^{-2} bis 49 m/sec^{-2}). Bei Zellstoff II wurde der Einfluß auf die Adsorption nach 1, 4, 6, 10, 14, 22, 26 und 28 Stunden Mahldauer bestimmt. Die Mahldauer der übrigen Faserpräparate ergibt sich aus Tabelle II. Bei der Herstellung von Präparaten von kurzer Mahldauer sind in dem Mahlgut auch noch faserige Anteile (nach 1 Stunde etwa 10 Proz. des verwendeten Zellstoffs) vorhanden; diese wurden durch ein Gazesieb mit 0,105 mm Maschenweite abgetrennt, so daß sich die im folgenden angegebenen Farbstoffaufnahmen stets auf völlig durchgemahlenes Zellstoffpulver beziehen.

Färbemethode. Um die von den Zellulosepräparaten aufgenommenen Farbstoffmengen möglichst sicher und reproduzierbar bestimmen zu können, wurden Geschwindigkeitskurven für die Farbstoffaufnahme sowie Adsorptionsisothermen aufgestellt. Während die Adsorptionsisothermen im Rahmen färbereichemischer Fragen[7]) und auch in neuerer Zeit zur Charakterisierung des Faserbaues[8]) im allgemeinen nur bei niedrigen Konzentrationen bis höchstens 0,1 Proz. ermittelt worden sind, wurde bei der vorliegenden Untersuchung sowohl bei der Anfärbung der Mahlprodukte als auch der Fasern der Meßbereich bis zu einer Flottenkonzentration von 5 Proz. Farbstoff ausgedehnt, um eine möglichst vollständige Absättigung der inneren Oberfläche zu erzielen. Für diese Versuche erwies sich das von E. Merck-Darmstadt bezogene Kongorot D. A. B. VI (Katalog-Nr. 1340)[9]) geeignet. Lösungen dieses Präparates bis zu 5 Proz. Farbstoff sind in Gegenwart von 0,2 Proz. NaCl bei einer Aufziehtemperatur von 75° stabil, so daß bis zu diesen Konzentrationen gut reproduzierbare Adsorptionswerte erhalten werden können.

Da bei den höheren Flottenkonzentrationen die Ermittelung der Farbstoffaufnahme durch Bestimmung der Verarmung an Farbstoff in der Flotte zu ungenau wird, wurde die aufgenommene Farbstoffmenge direkt[10]) auf der Faser durch Abziehen nach der Pyridinmethode von R. Ratelade und Tschetvergoff[11]) bestimmt. Das Flottenverhältnis bei der Anfärbung betrug in allen Fällen 1:100. Vor dem Abziehen des auf-

[6]) Vgl. ferner D. Krüger und H. Rudow, Ber. Dtsch. chem. Ges. **71**, 707 (1938); D. Krüger, Klepzigs Textil-Z. **44**, 647 (1941).

[7]) G. v. Georgievics, Mh. Chem. **15**, 705 (1894); weitere Literatur bei E. Valkó, Kolloidchemische Grundlagen der Textilveredelung (Berlin 1937), 393.

[8]) J. M. Preston, J. Soc. chem. Ind. **50**, 199 (1931); K. Ohara, Sci. Pap. Inst. phys. chem. Res. **21**, 104 (1933); W. Schramek und J. Helm, Kolloid-Z. **85**, 291 (1938); W. Weltzien, C. Faust und E. Pyhrr, Zellwolle, Kunstseide u. Seide **45**, 149 (1940); W. Weltzien und K. Windeck-Schulze, Zellwolle, Kunstseide u. Seide **44**, 399 (1939).

[9]) Aschegehalt: 0,3 Proz.

[10]) Vgl. dazu auch J. Boulton, A. E. Delph, F. Fothergill und J. M. Morton, Text.-Inst. **24**, 1167 (1939); S. M. Neale und W. A. Stringfellow, Trans. Faraday Soc. **29**, 1167 (1939); S. M. Neale und A. M. Patel, Trans. Faraday Soc. **30**, 905 (1934).

[11]) Rev. Gen. Mat. Col. **32**, 302 (1928).

genommenen Farbstoffes wurden die Präparate mit Leitungswasser gewaschen, da beim Behandeln mit destilliertem Wasser in Übereinstimmung mit den Feststellungen von W. Weltzien und K. Schulze[12]) an substantiven Färbungen Desorption eintritt. Nach Einstellung des Sorptionsgleichgewichtes wurde der Bodenkörper von der Flotte abgegossen bzw. abfiltriert und mit Leitungswasser ausgewaschen. Der Farbstoff wurde durch halbstündiges Kochen mit 25proz. Pyridin abgezogen und die abgezogene Farbstoffmenge kolorimetrisch bestimmt. Bei Verwendung der gepulverten Faserstoffe wurde zum Abfiltrieren eine Mikronutsche mit Glasfritte (G_2 bzw. G_3 der Fa. Schott-Jena) je nach Beschaffenheit des Mahlgutes benutzt, die zur vollständigen Erfassung der Farbstoffmenge ebenfalls mit Pyridin extrahiert wurde. Bei der Bestimmung der Adsorptionsisotherme wurde in jedem Falle die Erreichung des Gleichgewichtes durch Zeitversuche kontrolliert.

In Fig. 1 ist der Einfluß der Temperatur auf die Aufziehgeschwindigkeit einer 0,6proz. Farbflotte dargestellt. Um Farbstoffverluste durch Verspritzen beim Kochen zu vermeiden, wurde eine Aufziehtemperatur unterhalb des Siedepunktes gewählt (75°, wobei der Endzustand gemäß Fig. 1 nach 90 Min. erreicht ist). Bei den gemahlenen Produkten (vgl. Fig. 3) ist das Gleichgewicht bei 75° bereits nach einer halben Stunde eingestellt. Aus Fig. 1 geht weiterhin hervor, daß die Höhe der Adsorption im Endzustand in dem untersuchten System praktisch unabhängig von der Temperatur ist[13]). In Fig. 2 ist die Anfärbung eines Sulfitzellstoffes und in Fig. 3 die des gemahlenen Stoffes für verschiedene Farbstoffkonzentrationen in Abhängigkeit von der Zeit wiedergegeben, woraus hervorgeht, daß das Gleichgewicht beim ungemahlenen Stoff nach 90 Min. und beim gemahlenen Stoff nach 30 Min. praktisch erreicht ist. Zur Sicherheit wurde bei der Charakterisierung der unvermahlenen Präparate immer 2 Stunden, bei den Mahlprodukten 1 Stde. gefärbt.

Beispiel. 100 mg in der Schwingmühle gemahlener Zellstoff wird mit 10 ccm Farbstofflösung, enthaltend 0,2 Proz. NaCl in mit Rückflußkühler (Vermeidung von Konzentrationsänderungen) versehenem Schliffkölbchen 1 Stde.

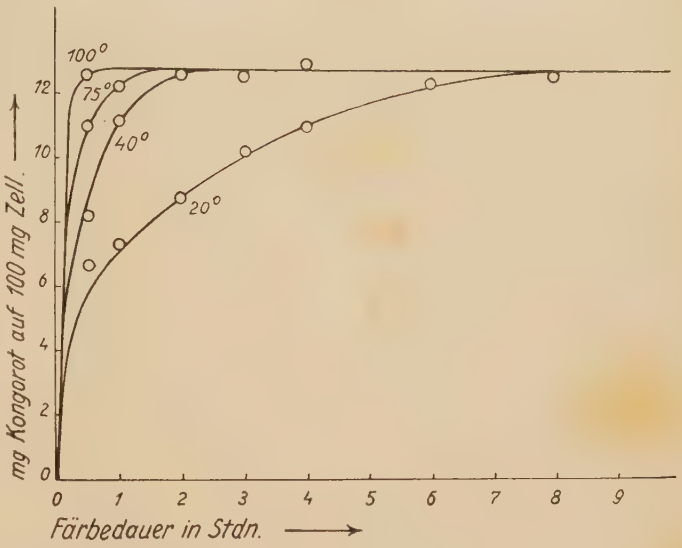


Fig. 1. Aufnahme von Kongorot durch Zellstoff I_{H_2O} in Abhängigkeit von der Zeit bei verschiedenen Temperaturen (20° bis 100°); 0,6proz. Farbstofflösung, Flottenverhältnis 1:100.

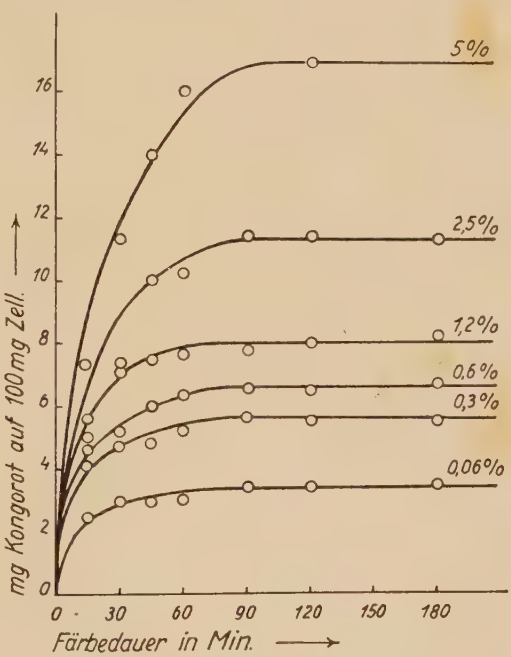


Fig. 2. Aufnahme von Kongorot durch Zellstoff II bei 75° in Abhängigkeit von der Zeit bei verschiedenen Farbstoffkonzentrationen (0,06 bis 5 Proz.), Flottenverhältnis 1:100.

im Wasserbad auf 75° erwärmt. Nach kurzem Abkühlen und Filtrieren durch die Mikronutsche wird bis zur Farblosigkeit des Filtrates ausgewaschen. Zum Abziehen des Farbstoffes wird der Rückstand samt Glasfritte mit 50 ccm 25proz. Pyridin $^1/_2$ Stunde auf 100° erhitzt. Nach dem

[12]) Kolloid-Z. **62**, 50 (1933).

[13]) Vgl. dagegen bei E. Valkó, loc. cit., wo angegeben ist, daß die Farbstoffaufnahme mit steigender Temperatur abnimmt. W. Weltzien und K. Schulze, loc. cit., beschreiben demgegenüber eine Reihe von Fällen, in denen die Farbstoffaufnahme mit steigender Temperatur zunimmt.

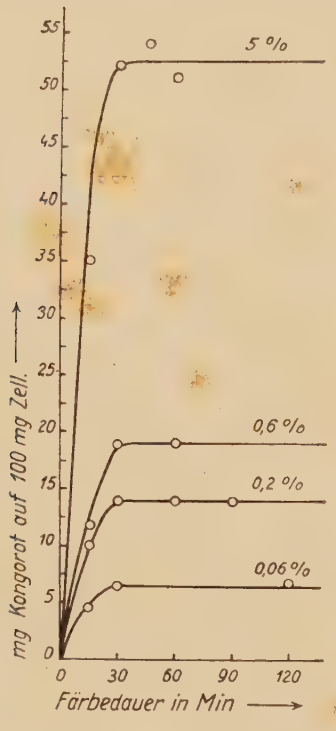


Fig. 3. Aufnahme von Kongorot durch Zellstoff I (18 Stunden gemahlen) bei 75° in Abhängigkeit von der Zeit bei verschiedenen Farbstoffkonzentrationen (0,06 bis 5 Proz.), Flottenverhältnis 1:100.

Abkühlen wird filtriert und die Konzentration des Filtrates in üblicher Weise kolorimetrisch bestimmt (Vergleichslösung: 50 mg Kongorot/Liter 25proz. Pyridin).

Farbstoffaufnahme als Adsorptionsisotherme. In Fig. 4 sind die Adsorptionsisothermen (75°) für die genannten Zellstoffe wiedergegeben. Die Kurven entsprechen im allgemeinen der bekannten Gleichung

$$a = \alpha \cdot c^{\frac{1}{n}} \qquad (1)$$

worin c die Gleichgewichtskonzentration in mg/Liter, a die aufgenommene Farbstoffmenge in mg/100 mg Zellulose, α und n Konstanten bedeuten. Zur Prüfung der Gültigkeit von Gleichung (1) ist in Fig. 5 in üblicher Weise log c über log a angegeben. Danach lassen sich die Zahlenwerte, die den im Adsorptionsgleichgewicht aufgenommenen Farbstoffmengen entsprechen, annähernd auf einer Geraden anordnen, wodurch die Farbstoffaufnahme als Adsorption gekennzeichnet ist. Die Werte oberhalb etwa 2 Proz. fallen bei Kurve 1 und 5 aus der Geraden mit einem Gang in Richtung höherer Farbstoffaufnahme heraus. Auch bei den anderen Präparaten zeigt sich bei der höchsten gemessenen Flottenkonzentration eine Abweichung der Farbstoffaufnahme nach oben[14]).

Die Langmuir'sche Adsorptionsgleichung

$$c_1 = 1/(1 + k/c) \qquad (2)$$

(c_1 = Gleichgewichtskonzentration des Farbstoffes, c = Ausgangskonzentration) gilt in den untersuchten Systemen im Gebiet kleiner Konzentrationen nicht, indem die Konstante k stark steigt.

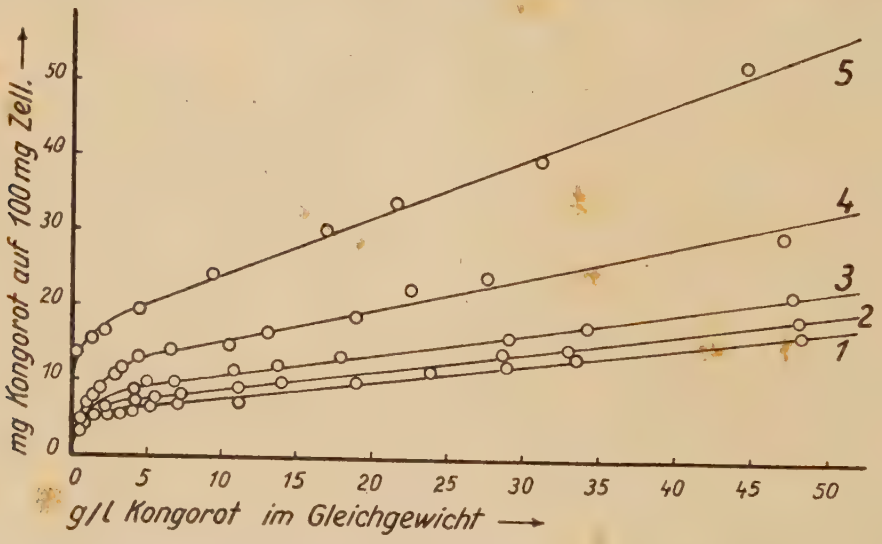


Fig. 4. Adsorptionsisothermen für Kongorot-Zellstoff (75°) aus 0,2proz. wässeriger Kochsalzlösung; Kurve 1 Zellstoff II; Kurve 2 Zellstoff I; Kurve 3 Zellstoff I_{H_2O}, Lieferung 1939; Kurve 4 Zellstoff I_{H_2O}, Lieferung 1940; Kurve 5 Zellstoff I, 18 Stunden gemahlen.

[14]) Bei Kurve 2 (Sulfitzellstoff I) fällt ein Wert bei geringer Farbstoffkonzentration nach oben heraus.

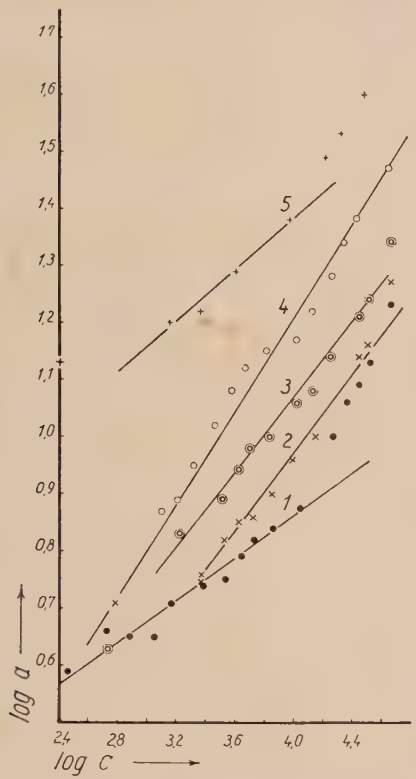


Fig. 5. Adsorptionsisothermen für Kongorot-Zellstoff (entsprechend Fig. 4) in logarithmischer Darstellung.

Oberhalb einer Flottenkonzentration von etwa 1 Proz. Farbstoff im Gleichgewicht bis zu den höchst erreichbaren Farbstoffkonzentrationen gilt indessen eine befriedigende Konstanz für k.

Aus Fig. 4 geht hervor, daß die Kurven für die Farbstoffaufnahme nach der bei geringer Farbstoffkonzentration liegenden Krümmung geradlinig bis zu der höchstmöglichen Farbstoffkonzentration in der Flotte ansteigen, so daß auch bei dieser Höchstkonzentration ein Sättigungszustand für die Farbstoffaufnahme noch nicht zu erkennen ist. Die bisher für Farbstoffaufnahmen von Fasern bestimmten Adsorptionskurven beschränken sich allgemein und im besonderen auch bei den von Paneth und Radu untersuchten Fällen auf das Gebiet niederer Konzentrationen. Man hat angenommen, daß die Farbstoffsättigung oberhalb der Krümmung der Kurve praktisch erreicht ist, was bei entsprechend gewähltem Maßstab für die Adsorptionskurve und kleinem Meßbereich leicht vorgetäuscht werden kann. Da nach den vorliegenden Versuchen in diesem Gebiet indessen von einer Sättigung des Faserstoffes an aufgenommenem Farbstoff noch keine Rede sein kann, sind absolute Bestimmungen der spezifischen Oberfläche aus in diesem Konzentrationsgebiet aufgenommenen Farbstoffmengen sicher nicht möglich. Ob im vorliegenden Falle bei höchstmöglicher Farbstoffkonzentration in der Flotte eine derartige Bestimmung möglich ist, bleibt fraglich, da ein Beweis für die Sättigung auf Grund des Kurvenverlaufes nicht erbracht ist. Man wird aber annehmen können, daß die Farbstoffaufnahme bei diesen hohen Farbstoffkonzentrationen den Sättigungswerten erheblich näher liegen werden als die in dem Gebiet niederer Konzentration, so daß man die Farbstoffaufnahme bei der Höchstkonzentration wenigstens für eine näherungsweise Bestimmung der spezifischen Oberfläche heranziehen könnte. Dies setzt voraus, daß es sich auch bei der hohen Farbstoffaufnahme in diesem Gebiet um eine flächenmäßige Verteilung und nicht etwa um eine Farbstoffzumischung durch Ausfällung handelt. Dies ist auf Grund der unter den Färbebedingungen festgestellten Stabilität der höchstkonzentrierten Farbflotten nicht wahrscheinlich. Die *Röntgenversuche*[15]) stehen ebenfalls mit der Annahme in Übereinstimmung, daß es sich auch bei den hohen Farbstoffaufnahmen nicht um eine grobe Farbstoffverteilung handelt. Für die Röntgenuntersuchung wurden folgende Präparate herangezogen:

1. Kongorot-Zellstoff I (18 Stunden gemahlen) mit 34 Proz. Kongorot angefärbt; entspricht in Kurve 5 Fig. 4 Meßpunkt bei 3,14 Proz. Farbstoff im Gleichgewicht der Adsorption.

2. Kongorot-Zellstoff I (18 Stunden gemahlen) mit 52 Proz. Kongorot angefärbt; entspricht in Kurve 5 Fig. 4 Meßpunkt bei 4,48 Proz. Farbstoff im Gleichgewicht der Adsorption.

3. Kongorot-Zellstoff I_{H_2O} (unvermahlen) mit 35 Proz. Kongorot angefärbt; entspricht in Kurve 4 Fig. 4 Meßpunkt bei 4,70 Proz. Farbstoff im Gleichgewicht der Adsorption.

4. Künstliche Mischung aus 34 Proz. ungefälltem Kongorot und 66 Proz. Zellstoff I (18 Stunden gemahlen).

5. Gefälltes Kongorot.

Die Fällung des Farbstoffes erfolgte aus übersättigter Farbflotte im Verlaufe einiger Tage. Das in Fig. 6 wiedergegebene Röntgendiagramm des Fällungsproduktes zeigt fünf charakteristische Interferenzringe entsprechend $d_1 = 12{,}6$ Å, $d_2 = 7{,}9$ Å, $d_3 = 6{,}3$ Å, $d_4 = 4{,}2$ Å, $d_5 = 3{,}4$ Å. Die zwei äußeren scharfen Interferenzringe sind NaCl-Interferenzen. Die Interferenzringe J_2 und J_3 sind auch in der mechanischen Mischung aus

[15]) Diese Versuche sind von H. Kiessig ausgeführt worden.

gemahlenem[16]) Sulfitzellstoff mit 34 Proz. Kongorot erkennbar (Fig. 7). Demgegenüber treten diese Interferenzringe bei allen drei untersuchten Zellulose-Kongorot-Adsorbaten nicht auf, wie dies beispielsweise aus Fig. 8 hervorgeht, in der das Röntgendiagramm für die gefärbte Zellstoffaser mit 35 Proz. Farbstoff wiedergegeben ist und in dem nur die Interferenzen der natürlichen Zellulose erkennbar sind. Bei den Präparaten aus gemahlenem Zellstoff treten im Röntgendiagramm nur die Interferenzen der durch Rekristallisation[17]) entstandenen Hydratzellulose auf. Es

Fig. 6. Röntgendiagramm von gefälltem Kongorot (CuKα-Strahlung, Filmabstand 38 mm, nat. Größe).

Fig. 8. Röntgendiagramm von Kongorot-Zellstoff-Adsorbat [35 Proz. Farbstoff (auch Adsorbate mit 52 Proz. Kongorot zeigten in dem Röntgenbild keine Interferenzen des Farbstoffes), Zellstoff I_{H_2O} unvermahlen].

Fig. 7. Röntgendiagramm einer mechanischen Mischung, aus gemahlenem Sulfitzellstoff und 34 Proz. gefälltem Kongorot.

[16]) Da sich eine gleichmäßige mechanische Mischung von Fasern und Farbstoff nicht herstellen ließ, wurde hierfür das Mahlprodukt verwendet.

sei darauf hingewiesen, daß die Röntgeninterferenzen des Farbstoffs nur von geringer Intensität sind, so daß den Röntgenversuchen nur eine beschränkte Beweiskraft zukommt, da geringere Anteile an gittergeordnetem Farbstoff bei den Färbeversuchen der Röntgenanalyse entgehen können.

Mikroskopische Versuche. Mikroskopische Querschnitte der Fasern mit 6,6 Proz. Farbstoffgehalt zeigen sich bei genügend langer Färbedauer als gleichmäßig durchgeführt. In Fig. 9 entspricht der mittlere Querschnitt einer Anfärbung von Zellstoff II bei einer Farbstoffkonzentration von 0,6 Proz. nach einer Färbedauer von 5 Min. Man erkennt ohne weiteres, daß der Querschnitt noch nicht gleichmäßig durchgefärbt ist (Rindenzone stärker angefärbt als das Innere). In den beiden übrigen Querschnitten der Fig. 9 handelt es sich um Anfärbungen nach $1^1/_2$stündiger Färbedauer desselben Zellstoffs unter sonst gleichen Färbebedingungen (6,6 Proz.

[17]) K. Hess, H. Kiessig und J. Gundermann, loc. cit. Seite 64.

Farbstoffgehalt entsprechend Meßpunkt in Kurve 1 Fig. 4 bei 0,53 Proz. Farbstoffgleichgewichtskonzentration in der Flotte). Diese Querschnitte sind vollständig durchgefärbt. Als Inhomogenitäten erscheinen nur mehr oder weniger deutlich innere Begrenzungsflächen sowie Strukturen.

Fig. 9. Mikroskopische Querschnitte von mit Kongorot gefärbtem Zellstoff II.

3. Versuchsergebnisse und Folgerungen.

a) Die relative Farbstoffaufnahme als charakteristische Größe für ein Zellulosepräparat. Für den Vergleich der Farbstoffaufnahme bei den untersuchten Präparaten eignet sich nach Fig. 4 jede Konzentration, die oberhalb der Krümmung der Adsorptionskurve liegt. Unterhalb der Krümmung sind die Unterschiede teilweise nicht groß genug (Kurve 1 bis 3). Wir wählten zum Vergleich die Farbstoffaufnahme bei 0,6 g Kongorot/Liter in der Ausgangslösung.

Aus Tabelle II Spalte 2 geht hervor, daß sich die verwendeten Ausgangsfasern gut durch diese Farbstoffaufnahme charakterisieren lassen. Es treten dabei sowohl Unterschiede in der Faserart als auch in der Vorbehandlung auf. Besonders bemerkenswert ist der Unterschied bei Zellstoff I im üblichen lufttrockenen und im beim Fabrikationsgang nicht getrockneten Zustand (Naß-Zellstoff). Auch der große Unterschied bei ein und derselben Zellstoffart aber verschiedener Lieferung fällt auf und legt eine Prüfung der Kongorotadsorption als technische Methode zur Erfassung feinerer Fabrikationsunterschiede nahe.

Durch Merzerisieren von Zellstoff II (Versuch Nr. 4 und 5 in Tabelle II) steigt die Farbstoffauf-

Tabelle II. Farbstoffaufnahme von verschiedenen Zellulosepräparaten vor und nach der Mahlung, 0,6proz. Farbflotte.

Versuch Nr.	Zellulosefaser	Farbstoffaufnahme in Proz. vor der Vermahlung unbeh.	Farbstoffaufnahme in Proz. vor der Vermahlung merz.	Farbstoffaufnahme in Proz. nach der Vermahlung	Mahldauer in Stunden	Mahlgerät	Bemerkungen
1	Zellstoff I	7,5	—	19,4	18	Vibratom (Porzellanmühle)	Trockenmahlung
	Zellstoff I_{H_2O}						
2	Lieferung 1939	8,7					
3	Lieferung 1940	13,2		13,2	1/4—4	Streckermühle	Naßmahlung, Stoffdichte 1:13
4	Zellstoff II	6,6		18,0	4	Vibratom (Porzellanmühle)	Trockenmahlung
5	Zellstoff II		11,8				
6	Zellstoff II	6,6		16,6	4	Vibratom (V2A-Mühle)	Trockenmahlung
7	Zellstoff II	6,6		25,0	4	Vibratom (V2A-Mühle)	Naßmahlung, Stoffdichte 1:12
8	Ramie, roh	5,2		18,5	24	Vibratom (Porzellanmühle)	Trockenmahlung
9	Ramie, gebleicht	6,8					
10	Ramie gebleicht,		7,6				
11	Viskoseseide	11,0					
12	Zellstoff aus Flachsschäben	10,9					

nahme etwa auf den doppelten Betrag und erreicht annähernd die Höhe der Farbstoffaufnahme von Viskoseseide. Bei Ramie im Versuch Nr. 9 und Nr. 10 ändert sich die Farbstoffaufnahme durch Merzerisieren nur unwesentlich, so daß der Einfluß der Merzerisierung auf den Färbevorgang nicht in der Bildung von Hydratzellulose begründet ist, sondern in Änderungen des Fasergefüges. Gemäß Versuch Nr. 3 kann ein nicht merzerisierter Zellstoff gegebenenfalls sogar wesentlich mehr Farbstoff aufnehmen als ein merzerisierter (Versuch Nr. 5).

Mahlwirkung. Bei der Trockenvermahlung erhöht sich die Frabstoffaufnahme je nach Faserart auf das Zwei- bis Vierfache. Den Einfluß der Mahldauer zeigt Tabelle V, woraus hervorgeht,

Tabelle III. Prüfung der Langmuir'schen Adsorptionsgleichung $c_1 = \frac{1}{1 + \frac{K}{c}}$.

Zellstoff II		Zellstoff I, 18 Stdn. gem.	
Gleichgewichts Konz. g/Liter	K	Gleichgewichts Konz. g/Liter	K
11,25	23,0	9,69	17,4
19,00	20,5	17,0	18,6
23,86	20,0	21,6	19,3
28,76	20,3		
33,64	19,8	31,4	20,04
48,31	18,0	44,8	17,00

daß bei dem verwendeten Porzellanmahlgerät nach etwa vierstündiger Mahldauer praktisch keine Erhöhung der Farbstoffaufnahme mehr erfolgt. Ferner wurde der Einfluß von Wasser bei der Schwingmahlung untersucht. Da Porzellan bei Gegenwart von Wasser große Mengen von Porzellan an das Mahlgut abgibt, wurden diese Versuche in einer Schwingmühle aus V 2 A-Stahl durchgeführt (zylindrisches Mahlgefäß Höhe = 155 mm, ⌀ = 93 mm, ⌀ der V 2 A-Kugeln = 12,0 mm, Gewicht der Kugelmasse 3,1 kg, freier Schwingraum 380 ccm). Aus Vergleich von Versuch Nr. 6 und 7 in Tabelle II geht hervor, daß die Farbstoff adsorbierende Oberfläche des Zellstoffs durch die Mahlung bei Gegenwart von Wasser gegenüber der Trockenmahlung noch eine erhebliche Vergrößerung erfahren hat. Der Einfluß des Mahlgerätes ist groß; bei der dem Holländer ähnlich wirkenden Streckermühle wird ein Unterschied in der Farbstoffaufnahme vor und nach der Mahlung von Zellstoff nicht beobachtet.

b) Die Farbstoffaufnahme als Mittel zur Oberflächenbestimmung. Wie oben erörtert, lassen die Adsorptionskurven (Fig. 4) auch bei den höchstmöglichen Kongorotkonzentrationen noch keinen Endwert für die Farbstoffaufnahme erkennen. Setzt man sich indessen über diese Schwierigkeit hinweg und wählt im Sinne der Ausführungen auf Seite 91 für eine erste Näherung zur quantitativen Oberflächenbestimmung einmal versuchsweise die Farbstoffaufnahme bei dieser höchstmöglichen Konzentration und ermittelt die Oberflächenbeanspruchung des Farbstoffs nach dem Vorschlag von Paneth und Radu bei Annahme von Würfelgestalt für das Farbstoffmolekül mit einer aus Molekulargewicht (697,3) und Dichte (1,5) geschätzten Grundfläche von 96 Å², dann ergeben sich für die verwendeten

Tabelle IV. Spezifische Oberfläche bei Zellulosepräparaten, bestimmt nach dem Paneth'schen Verfahren.

Stoff	Oberfläche/g Substanz
Zellstoff II, zerfasert	141 qm
Zellstoff I, zerfasert	155 qm
Zellstoff I_{H_2O}, getrocknet (1939) . .	183 qm
Zellstoff I_{H_2O}, getrocknet (1940) . .	245 qm
Zellstoff I, 18 Stunden gemahlen .	432,5 qm

Tabelle V. Kongorotaufnahme durch gemahlenen Zellstoff II in Abhängigkeit von der Mahldauer; 6 g Farbstoff/Liter, 2 g NaCl/Liter, Flottenverhältnis 1:100, 75°.

Mahldauer i. Stdn.	Proz. aufgenomm. Farbstoff	Mahldauer i. Stdn.	Proz. aufgenomm. Farbstoff
0	6,6	14	17,4 (17,4)
1	14,9 (14,9)	22	16,3
4	18,2	26	17,4 (17,6)
6	18,8	28	17,4
10	17,4 (17,4)		

Die eingeklammerten Werte entsprechen jeweils einem Parallelversuch.

Zellulosepräparate die in Tabelle IV zusammengestellten Oberflächenwerte. Trotz der bemerkten Unsicherheit stimmen die Ergebnisse in der Größenordnung mit den obenerwähnten Schätzungen der spezifischen Oberfläche auf Grund der Röntgenversuche von Hess und Trogus (230 bis 530 m²/g) sowie der aus der röntgenographisch direkt geschätzten Micellgröße (387 m²/g) überein. Zutreffendenfalls würde es sich also bei der durch diese Farbstoffadsorption erfaßbaren inneren „Oberfläche" in erster Näherung um die Gesamt-

oberfläche der kristallinen kohärenten Faserbereiche (Micelle) handeln[18]).

Bei dem 18 Stunden vermahlenen Zellstoff beträgt die lichtoptisch erfaßbare Teilchengröße etwa 1 μ. Auf Grund der elektronenoptischen Untersuchung des Mahlgutes muß aber angenommen werden, daß in dem Mahlgut noch größere Anteile erheblich kleinerer Teilchengrößen vorhanden sind. Legt man als Höchstwert für das Mahlgut einen Teilchendurchmesser von 1 μ und für die Faserdimensionen eine Länge von 2 mm und 20 μ Dicke zugrunde, dann ergibt sich bei dem Mahlvorgang eine Vergrößerung der sichtbaren Oberfläche auf mindestens das 30fache. Gegenüber diesem Zerkleinerungsgrad wird die verhältnismäßig nur geringe Steigerung der Farbstoffaufnahme infolge der Mahlung (zwei- bis vierfach) dadurch verständlich, daß sich bereits in der mechanisch unbehandelten Faser die Farbstoffaufnahme auf große Bereiche der inneren Oberfläche erstreckt, so daß die Erhöhung der Farbstoffaufnahme infolge der Mahlung nur in dem Sinne verstanden werden kann, daß durch die Mahlung diejenigen Teile der inneren Oberfläche zugängig werden, die vorher noch nicht für den Farbstoff erreichbar waren.

c) Einfluß der Rekristallisation des gemahlenen Zellstoffs auf die Farbstoffaufnahme. Das Gitter der Zellulose wird beim Mahlen in der Schwingmühle schon nach kurzer Zeit so stark gestört, daß das Röntgendiagramm des Mahlgutes den Charakter eines amorphen Stoffes aufweist[19]). Durch Behandeln mit Wasser läßt sich die Gitterordnung leicht wieder herstellen, wobei aber nicht natürliche Zellulose zurückgebildet wird, sondern Hydratzellulose entsteht. Es wurde die Wirkung der Rekristallisation auf die Farbstoffaufnahme untersucht. Zu dem Zweck wurde die Farbstoffaufnahme des Mahlgutes vor (vgl. Versuch Nr. 1 und Nr. 8 in Tabelle VI) und nach der Rekristallisation durch einstündiges Kochen in Wasser (vgl. Versuch Nr. 3 und Nr. 9) bestimmt. Dabei ist zu berücksichtigen, daß bereits bei der Anfärbung in gewissem Umfang Rekristallisation stattfindet, so daß in dem festgestellten Unterschied in der Farbstoffaufnahme nicht die gesamte Wirkung der Rekristallisation zum Ausdruck kommt.

Wie aus Vergleich von Versuch Nr. 1 und Nr. 2 in Tabelle VI hervorgeht, erfolgt bereits durch das übliche Trocknen der Fasern bei 105° über P_2O_5 im Vakuum eine gewisse Abnahme der Farbstoff-

Tabelle VI. Einfluß von Trocknung und Rekristallisation auf die Kongorotaufnahme von gemahlenen Zellulosefasern.

Versuch Nr.	Behandlung des Mahlgutes	Aufgenomm. Farbstoffm. in Proz. a	b
	Ramie, 24 Stunden gemahlen (Porzellanmühle)		
1	unbehandelt (6 Proz. H_2O, 0,6 Proz. Asche)	19,2	17,8
2	über P_2O_5 bei 105° getrocknet	14,7	15,1
3	1 Stunde durch Kochen mit Wasser rekristallisiert	11,4	11,4
4	1 Stunde durch Kochen mit Wasser rekristallisiert, anschließend über P_2O_5 bei 105° getrocknet	8,3	8,3
	Ramie, unvermahlen		
5	lufttrocken (6 Proz. H_2O)	5,4	5,4
6	über P_2O_5 bei 105° getrocknet	4,3	4,2
7	1 Stunde mit Wasser gekocht	6,7	6,9
	Zellstoff II, 4 Stunden gemahlen (V2A-Mühle)		
8	unbehandelt (9 Proz. H_2O, 0,6 Proz. Asche)	16,6	—
9	1 Stunde durch Kochen mit Wasser rekristallisiert	9,6	—
	Zellstoff II, 4 Stunden naß gemahlen (V2A-Mühle)		
10	unbehandelt [0,3 Proz. Asche*); Stoffdichte 1:12]	25,0	
11	1 Stunde mit Wasser gekocht	21,7	—
12	vor Farbstoffaufnahme Wasser durch Äthanol-Äther verdrängt	25,0	—
13	wie Nr. 12, 1 Stunde mit Wasser gekocht	21,6	—

*) bezogen auf Trockensubstanz.

[18]) A. J. Stamm und M. A. Millett [J. physic. Chem. **45**, 43 (1940)] erfassen demgegenüber bei den von ihnen durchgeführten Adsorptionsversuchen mit Stearinsäure und Phenol nur die „mikroskopisch sichtbare Kapillaroberfläche", die sie bestimmen können.

[19]) K. Heß, H. Kiessig und J. Grundmann, loc. cit., S. 72.

aufnahme (vgl. auch Versuch Nr. 5 und Nr. 6 bei ungemahlener Ramie). Um diesen Einfluß auszuschließen, der möglicherweise durch eine Oberflächenveränderung, wie z. B. die bekannte, beim Entwässern von oberflächenreichen Stoffen durch Erhitzen leicht auftretende „Verhornung", verursacht sein kann, wurde die Anfärbung nach der Rekristallisation ohne Zwischentrocknung unmittelbar durch Zugabe von Farbstoff in die wässerige Suspension vorgenommen. Eine Trocknung, die ohne Temperaturerhöhung nur durch Entwässern mit Alkohol-Äther vorgenommen wurde, führt, wie aus dem Vergleich von Versuch Nr. 10 und Nr. 12 hervorgeht, zu keiner Abnahme der adsorbierbaren Farbstoffmenge. Zum Vergleich wurde auch unvermahlene Faser 1 Stunde mit Wasser gekocht (Versuch Nr. 7 in Tabelle VI), wobei sich gegenüber der nicht gekochten Ausgangsfaser (Versuch Nr. 5) eine geringe Erhöhung der Farbstoffaufnahme bemerkbar macht. In allen Fällen wurde die Anfärbung in zwei unabhängigen Versuchen (a und b in Tabelle VI) durch einstündiges Erwärmen auf 75° (Farbstoffkonzentration in der Flotte 0,6 Proz.) durchgeführt.

Aus dem Vergleich von Versuch Nr. 1 und Nr. 3 in Tabelle VI geht hervor, daß die durch einstündiges Kochen erzielte Rekristallisation mit einer erheblichen Verminderung der Farbstoffaufnahme verbunden ist. Da eine Teilchenvergrößerung durch Kochen mit Wasser kaum stattgefunden haben kann, so ist die erhöhte Farbstoffaufnahme in den gitterungeordneten Präparaten sehr wahrscheinlich auf die namentlich bei anorganischen Stoffen in zahlreichen Fällen festgestellte Erscheinung zurückzuführen, daß mit einer Auflockerung des Gitters die Adsorptionsfähigkeit abnorm groß werden kann[20]) (erhöhter Energiegehalt der gitterungeordneten Bereiche gegenüber den gittergeordneten Bereichen).

* * *

Der Süddeutschen Zellwolle AG in Kelheim/Donau und insbesondere Herrn Direktor Borst danken wir für die großzügige Förderung der Untersuchungen.

[20]) Vgl. z. B. I. M. Kolthoff und C. Rosenblum, J. Amer. chem. Soc. **56**, 1264 (1934) und spätere Mitteilungen.

Aus dem Institut für Kolloidforschung, Frankfurt a. M.

Ein kolloider Wärmeindikator. II.

Von Raphael Ed. Liesegang (Frankfurt a. M.).

(Eingegangen am 4. August 1941)

Die klare Mischung der Lösungen von Natriumsulfit und Novokain hydrochloricum, die infolge fortschreitender Hydrolyse und Ausscheidung sehr feiner Tröpfchen der Novokainbase beim Erwärmen so trüb wie Milch und beim Abkühlen wieder klar wird[1]), kann noch wärmeempfindlicher gemacht werden: Zu 10 ccm einer wässerigen Lösung, die 3 g Novokain hydrochloricum enthält, kommen langsam unter Schütteln 13,5 ccm einer 20proz. Lösung von Natrium sulfurosum anhydr. pro analysi. Diese Mischung ist bei 26° C gerade noch trübungsfrei. Etwas mehr Sulfit würde sie trübe machen. Nimmt man das Reagensglas in die Hand, so tritt in einer Viertelminute Trübung ein.

Zur Herstellung eines Konzentrationsgefälles wurde KBr gewählt, weil dieses in größeren Kristallen vorlag, so daß das störende Entweichen von Luft bei Verwendung eines Salzpulvers ausblieb. 4 g KBr kamen ins Reagensglas, darüber die Lösung. Nach etwa 5tägigem ruhigen Stehen hatte sich das Konzentrationsgefälle so weit ausgebildet, daß beim Einstellen des Reagensglases in lauwarmes Wasser die Lloyd'schen Schichten auftreten. Erst bildet sich in etwa halber Höhe ein trüber Ring an der Glaswand. Dieser verbreitet sich nach innen zu einer fast horizontalen dünnen Schicht. Dasselbe wiederholt sich etwas später darüber mehrmals. Diese trüben Schichten sind durch vollkommen klare getrennt (Fig. 1 und 2), die von einem 2 Wochen alten Präparat gemacht wurden, bei dem die Anzahl der Bänder geringer, ihr Abstand dafür größer ist. Die Temperatur des Außenwassers muß hierbei etwas höher sein, weil die bei längerem Stehen fortschreitende Hydrolyse des Novokainsalzes die Lösung eine Spur saurer, also weniger wärmeempfindlich macht. Bei längerem Erwärmen wird die ganze Flüssigkeitssäule fast gleichmäßig trüb. Stellt man das Reagensglas jetzt in kaltes Wasser, so treten wieder Lloyd'sche Bänder auf, und zwar

[1]) Kolloid-Z. **45**, 112 (1928). — Die der jetzigen Abhandlung beigegebenen Photographien wurden von Rolf Jäger angefertigt.

Fig. 1

Fig. 2

Fig. 3

Fig. 4

rascher als beim Erwärmen. Jetzt erfolgt natürlich die Aufhellung an der Glaswand. Die trüben Schichten sind uhrglasähnlich, mit der konvexen Seite nach oben. In der Mitte sind sie durch einen trüben senkrechten Grat verbunden (Fig. 3 und 4). Schließlich (nach Fig. 5) schwebt in der Mitte ein fast kugelförmiges letztes Wärmeresiduum. Wiederholungen des Versuchs ergeben die gleichen Bilder.

Im fertig gebänderten Präparat liegen thermische Doppelschichten vor, die je aus einer etwas konzentrierteren wärmeren und einer verdünnteren kälteren von nicht großem Unterschied im spezifischen Gewicht bestehen. Letzteres nimmt in den darüber liegenden Doppellagen natürlich entsprechend dem Konzentrationsgefälle ab. Bei der Annahme thermischer Doppelschichten könnten die Temperatursprünge verwickelter sein, als sie M. Rósza von den siebenbürgischen Salzseen angegeben hat.

Auf der Suche nach dem Zustandekommen der Bänderung wurde ein Reagensglas mit Novokain-Sulfit-Lösung ohne Konzentrationsgefälle in schräger Lage mit dem untersten Ende in heißes Wasser gehalten. In dieser eingetauchten Stelle bildete sich zuerst Trübung aus. Dann stieg eine Zunge dieser trüben Lösung an der nach oben gerichteten Glaswand nach oben. Am oberen Ende der Flüssigkeitssäule machte sie eine Schleife und sank dann auf der nach unten gerichteten Glaswand in die Tiefe. Nahm man das Reagensglas, wenn die Hälfte des letzteren Weges zurückgelegt war, aus dem Heizbad heraus und richtete es senkrecht, so sank langsam alles Klargebliebene nach unten. Darüber liegt das Trübe. Daraus darf man schließen, daß bei den mehrfachen Bänderungen bei Vorhandensein eines Konzentrationsgefälles jeweils die nach unten gerichtete Hälfte der Doppelschicht die kältere, verdünntere ist.

Bei den Präparaten mit Konzentrationsgefälle muß man selbstverständlich die Tatsache in Rechnung setzen, daß das schwerere Erwärmte nur bis zu jener Höhe steigen kann, wo es noch Kälteres vom gleichen spezifischen Gewicht antrifft. Dann wird dort das Gleiche wie beim vorigen Versuch eintreten. Wie aus einem Schriftwechsel mit Wo. Ostwald hervorgeht, hält er die von Uri Lloyd angenommene Dauerzirkulation

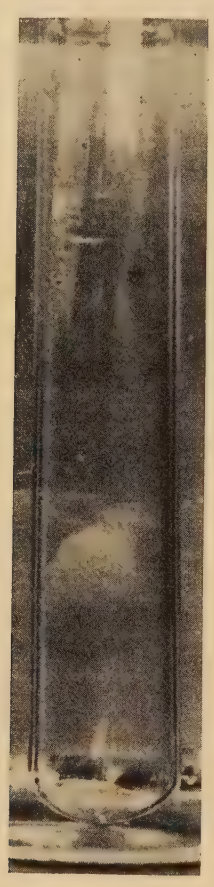


Fig. 5

dann nicht mehr für notwendig, wenn sich einmal die Schichten ausgebildet haben.

Auch bei den Präparaten mit Konzentrationsgefälle ist es wahrscheinlich, daß die Ausbildung einer Gleitfläche, wenn die Reagensgläser nicht vollkommen senkrecht stehen, die Ausbildung der Schichten erleichtern. Oder der Aufstieg auf der einen Seite, der Abstieg auf der anderen wird dadurch gefördert, daß die Glaswandung nicht vollkommen gleich dick ist und so die Wärme ein klein wenig verschieden rasch durchtritt. Das sieht man deutlich, wenn man eine Stelle des Reagensglases durch kurzes Berühren mit einer glimmenden Zigarre schwach erwärmt hatte und nach scheinbarem vollkommenem Abkühlen das Präparat in warmes Wasser taucht. Die Trübung beginnt an der erwärmt gewesenen Stelle. Lloyd hat seine Gläser seitwärts erwärmt.

Bei kurzer Berührung mit der glimmenden Zigarre bildet sich bei den Präparaten mit geeignetem Konzentrationsgefälle eine hauchdünne Trübung auf der Glaswand an dieser Stelle aus, die eine feine horizontale Bänderung zeigen kann. Man könnte zuerst geneigt sein, hieraus auf die Unnötigkeit der Konvektion zu schließen. Aber das ist nicht berechtigt. Was sich von hier aus fortbewegt, wird sich bei der Mischung mit der kühleren Umgebung so rasch abkühlen, daß die Trübung verschwindet.

Im Vorwort zum Neudruck der Lloyd'schen Arbeiten erzählt Wo. Ostwald, daß er bei ihm ein mit destilliertem Wasser gefülltes Glas sah, das 3 oder 4 deutliche Schichten[2]) zeigte, wenn es oben erwärmt, unten gekühlt wurde. Das regte dazu an, auch mit dem kolloiden Wärmeindikator eine Bänderung ohne Vorliegen eines Konzentrationsgefälles zu erzeugen: Eine Novokain-Sulfit-Mischung wurde so hoch erwärmt, daß sie überall gleichmäßig trüb war. Dann wurde sie mit dem untersten Teil in eisgekühltes Wasser gestellt. Die Klärung erfolgte von unten nach oben (in 5 Minuten etwa 6 cm hoch). Schichtenbildung wurde aber bisher dabei nicht beobachtet.

Ein anderer, sehr empfindlicher kolloider Wärmeindikator wurde erhalten durch Mischung einer konzentrierten Lösung von Tutokain mit so viel Sulfit, daß gerade noch keine dauernde Trübung eintrat. Aber wiederholtes Erwärmen oder längeres Stehen führte zu starken kristallinen Ausscheidungen, die diesen Indikator viel weniger brauchbar machen. — Bisher ist es nicht geglückt, diese Wärmeindikatoren durch Zugabe von Gelatine in gallertige Form zu bringen, welche sie zu Modellen für die Diathermie geeigneter machen würden.

[Ein anderer kolloider Wärmeindikator entsteht, wenn man eine Lösung von Wasser in Phenol mit der gleichen Menge einer Lösung von Phenol in Wasser überschichtet und daraus durch Umrühren eine trübe Emulsion erzeugt. Einstellen des Gefäßes in heißes Wasser bringt Klärung, die am Rande beginnt. Zu einer gewissen Zeit liegt in der Mitte eine horizontale trübe Scheibe, die sich in der Mitte des Gefäßes nach unten zu einem dicken Tropfen auswölbt. Bei weiterer Erwärmung schrumpft diese Trübung immer mehr ein. Taucht man die durch weiteres Erwärmen ganz klar gewordene Flüssigkeit in kaltes Wasser, so beginnt zuerst oben am Rande Trübung. Das spezifisch schwerer Gewordene sinkt nicht gleichmäßig, sondern wellenförmig in Schlieren nach unten.]

[2]) Enthalten die Schichten vielleicht verschiedene Wasserpolymere?

Zusammenfassung.

Erhöhung der Wärmeempfindlichkeit der Sulfit-Novokain-Lösungen. Photographische Wiedergabe der Lloyd-Schichtungen, welche darin auftreten, wenn sie bei Vorhandensein eines Konzentrationsgefälles erwärmt werden.

Deren Bildung wird eingeleitet durch eine stufenweise Aufwärtsbewegung von Lösung, die durch die randliche Erwärmung ein etwas geringeres spezifisches Gewicht erlangt hat. Dafür senkt sich die entsprechende Menge von kühlerer Lösung in der Mitte des Rohrs nach unten und schiebt sich als klare Schicht unter die trübe. Es muß jedoch zugegeben werden, daß damit der Mechanismus der Schichtenbildung noch nicht in allen Einzelheiten geklärt ist.

Die notwendige Annahme der Konvektionen beim Zustandekommen der Lloyd-Bänderung schließt nicht aus, daß ihre Bedeutung nach der Ausbildung stark zurücktritt. Verfestigung der Flüssigkeit durch Gelbildung kann gewisse Lloyd-Bänderungen dauernd erhalten.

Aus dem Institut für Gerbereichemie der Technischen Hochschule Darmstadt (Vorstand: Prof. Dr. A. Küntzel).

Bemerkung zur Theorie der mineralischen Gerbung.

Von A. Küntzel (Darmstadt). (Eingegangen am 6. Juli 1941)

E. Elöd, Th. Schachowskoy und weitere Mitarbeiter (1, 2) haben kürzlich erneut zu meinen hauptsächlich mit C. Rieß ausgeführten Arbeiten (3) über den Mechanismus der Chromgerbung Stellung genommen. Sie kommen dabei in Übereinstimmung mit unseren 1936 veröffentlichten Ergebnissen (4) zu der Feststellung, daß die charakteristische Verfärbung der mit Gelatine reagierenden Chromsalze nicht allein durch Carboxylgruppen oder durch freie Aminogruppen oder durch Peptidgruppen herbeigeführt wird (1).

Andererseits lehnen sie die von uns verfochtene und durch zahlreiche Versuche (4, 5) gestützte Annahme ab (2), daß eine gleichzeitige Reaktion von Karboxyl- und Aminogruppen des Kollagens mit Chrom, ähnlich wie sie bei der Reaktion von Chrom mit Glykokoll erfolgt, die hauptsächlichste Ursache ist für die feste Bindung des Chroms an die Hautsubstanz und die damit zusammenhängende Gerbwirkung (welche auf Grund von Gelatinegerbversuchen als Vernetzungswirkung aufzufassen ist). Sie messen dieser Vorstellung höchstens den Wert einer Arbeitshypothese bei und bevorzugen ihrerseits eine sehr viel unbestimmtere Auffassung von der Chromgerbung, die sie folgendermaßen formulieren: Die Gerbung ist verursacht durch „verschiedene Wechselwirkungen", die „einerseits durch die polaren und ionogenen Gruppen der Kollagensubstanz und ihre kolloide Beschaffenheit und andererseits durch die von dem gerbenden Chromaggregat ausgehenden nebenvalenzmäßigen und vielleicht auch zum Teil komplexartigen Kräfte bedingt" sind (6). Diese Unbestimmtheit der Formulierung läßt eine Erklärung verschiedener Einzelbeobachtungen nicht zu, z. B. diejenige der eindeutig besseren Gerbwirkung des Chromsulfats gegenüber dem Chromchlorid oder Chromnitrat (7). Entschließt man sich zu einer genaueren Formulierung der bei der Chromgerbung auftretenden Reaktionen im Sinne der von Küntzel und Rieß entwickelten theoretischen Vorstellungen, so kann man diese und auch andere Beobachtungen und Erfahrungen der technischen Chromgerbung durchaus verständlich machen. Als Arbeitshypothese hat also die Theorie von Küntzel und Rieß schon verschiedentlich mit Erfolg herangezogen werden können. Arbeitshypothesen haben auch dann Berechtigung, wenn sie sich nur mit einem Teil des vorhandenen experimentellen Materials, nicht aber mit dem ganzen in Übereinstimmung befinden. Was nun die vorliegende Theorie betrifft, so sind uns Versuche nicht bekannt, die mit ihr im Widerspruch stehen; insofern kann diese Vorstellung der Chromgerbung beanspruchen, mehr zu sein als eine Arbeitshypothese. Auch die erwähnten neueren Versuche bzw. Überlegungen von Elöd und Mitarbeitern stehen mit ihr nicht in Widerspruch; das soll in folgendem in aller Kürze gezeigt werden.

1. Elöd, Schachowskoy und Meyer (8) behaupten, daß für die reine komplexartige Wechselwirkung zwischen Chrom und Proteinsubstanz irgendwelche stichhaltigen experimentellen Tatsachen nicht vorliegen. Hierzu ist auf folgendes hinzuweisen:

a) In der Änderung der Chromfarbe beim Reagieren mit Gelatine (von Grün nach Rotviolett) zeigt sich in Übereinstimmung mit sehr vielen Erfahrungen der komplexchemischen Untersuchungen der Chromiverbindungen, daß eine Änderung der Komplexzusammensetzung des

Chroms erfolgt ist, und zwar deutet die violette Farbe darauf hin, daß bestimmte Gruppen organischer Verbindungen als Liganden in den Chromkomplex eingetreten sein müssen. Andere Möglichkeiten einer Farbänderung des Chromions nach violett als durch Bildung von Organokomplexen sind in wässeriger Lösung bei normalen Temperaturen und den fraglichen p_H-Bedingungen überhaupt nicht bekannt.

b) Bringt man ein Chromsalz mit der Haut in Berührung, dessen Komplex durch Liganden von hoher Komplexaffinität stabilisiert ist, so findet keine Gerbung statt (Beispiel: mit Glykokoll bzw. α-Aminosäure gesättigte Chromkomplexe (9)]. Andererseits gelingt eine Entgerbung, also eine Entfernung von Chrom aus dem Chromleder im neutralen bzw. schwach sauren Gebiet — von Gewaltmitteln wie starke Säure oder Alkali soll abgesehen werden — einzig und allein durch solche Verbindungen, die ihrerseits bessere und komplexaktivere Liganden des Chroms darstellen, als es die polaren Gruppen der Hautsubstanz bzw. der Gelatine sind (10). Eine Entgerbung kann man z. B. durch Natriumoxalat ohne weiteres durchführen, nicht aber durch Kochsalz oder Natriumsulfat.

c) Komplexbildungen des Chroms mit irgendwelchen komplexaktiven Verbindungen (z. B. Glykokoll oder Oxalat) werden bekanntlich durch Erwärmen beschleunigt. Dasselbe findet auch bei der Reaktion von Gelatine mit Chromsalzen statt: Vermischt man Gelatinelösung und Chromsalzlösung bei ca. 40°, so läßt sich durch weiteres Erhitzen die Vernetzung der Gelatineteilchen zu einem unschmelzbaren Gel zusammen mit der charakteristischen Farbänderung sehr viel schneller herbeiführen, als wenn man die Mischung abkühlt (11).

Das vorstehend angeführte experimentelle Material ist so überzeugend, daß eine komplexchemische Erklärung der Bindung des Chroms an die Hautsubstanz (womit allerdings noch nicht die Gerbung erklärt ist) die natürlichste und ungezwungenste und daher auch die heutzutage allgemein bevorzugte ist (12).

Andererseits ist ein stichhaltiges experimentelles Ergebnis, welches ganz allgemein eine komplex-chemische Reaktion zwischen Chrom und Gelatine ausschließt, nicht bekannt.

2. Die Anschauung von Küntzel und Rieß, daß Chrom und Gelatine unter komplexer Einbeziehung von Amino- und Karboxylgruppen in die koordinative Sphäre des Chromatoms miteinander reagieren, stützt sich auf die gleichartige Farbveränderung im Falle der Reaktionen Chrom + Gelatine und Chrom + Glykokoll, die sich auch spektralanalytisch in einer analogen Verschiebung der Lichtabsorptionskurve nachweisen läßt (4). Im Falle der Reaktion Chrom + Glykokoll geht allerdings diese Farbverschiebung viel weiter als bei Gelatine. Das ist auch durchaus zu verstehen, denn in dem Reaktionsgemisch zwischen Chromsalz und Glykokoll liegen, wie die Analysen der leicht auskristallisierenden roten und violetten Salze zeigen, hauptsächlich Verbindungen vor, bei denen ein Chromatom 3 bzw. 2 Moleküle Glykokoll in Form eines inneren Salzes an 2 Koordinationsstellen abbindet. Bei der Gelatine sind die Karboxyl- und Aminogruppen, denen wir ein Reaktionsvermögen mit dem Chromsalz zuschreiben, weit abständig über die Makromoleküle verteilt. Eine Häufung dieser Gruppen ist hierbei nicht zu erwarten; im günstigsten Falle können sich 2 dieser Gruppen paarweise gegenüberstehen, so wie das besonders in der englischen und amerikanischen Literatur neuerdings häufig angenommen wird. Aber auch im Falle dieser „Salzbrücken" könnte höchstens immer nur ein Paar dieser polaren Gruppen einem Chromatom zugeordnet sein, sofern man von einer geordneten gitterförmigen Anordnung der Fasermoleküle in der Hautsubstanz ausgeht. Die allgemeine Desorientierung dieser Faseranordnung verbunden mit einem gelinden hydrolytischen Abbau, welches die Kennzeichen der Umwandlung der Hautsubstanz in Gelatine sind, läßt zwar bei Gelatine Möglichkeiten einer stärkeren Anreicherung von polaren Gruppen im Chromatom zu, doch sind die Reaktionsmöglichkeiten zwischen Chrom und Karboxyl- bzw. Aminogruppen auch bei Gelatine sehr viel ungünstiger, als bei einer Lösung, die Glykokoll oder andere freie Aminosäuren enthält.

Küntzel und Dröscher (5) erbrachten eine weitere Stütze für diese Anschauung, indem sie Gelatine stufenweise abbauten und nachwiesen, daß durch ein hydrolytisches Aufreißen weiterer Peptidgruppen in je ein Paar polarer Gruppen die Absättigung des Chroms mit diesen Gruppen entsprechend dem Abbaugrad verstärkt wird. Hierdurch nähert sich die Absorptionskurve der Chromgelatine derjenigen des Systems Chrom-Glykokoll.

Diesen Versuch haben nun Elöd, Schachowskoy und Meyer (2) dahin gedeutet, daß bei dem Abbau der Gelatine (z. B. beim Erhitzen von neutraler Gelatine in einem Autoklaven für die Dauer von $3^1/_2$ Stunden) Glykokoll und andere Aminosäuren entstehen, denen diese Verstärkung der Farbreaktion zuzuschreiben sei. Den

Beweis dafür, daß bei der Autoklavenerhitzung ein Abbau bis herab zur Aminosäure erfolgt, sind diese Autoren allerdings schuldig geblieben. Sie haben nur gezeigt, daß durch längeres Dialysieren der Gelatine dieser Effekt wieder zurückgeht, indem sich die in der Dialysierhülse zurückbleibende Gelatine schließlich genau so verhält wie die unabgebaute. Das ist natürlich durchaus zu erwarten gewesen; es ist aber nicht richtig, die diffusiblen Bestandteile der im Autoklaven abgebauten Gelatine als monomere Aminosäuren anzusprechen. Vielmehr handelt es sich um Polypeptide geringerer Kettenlängen, also im Grunde um die gleichen Verbindungen, aus welcher sich auch die Gelatine zusammensetzt: sie sind Polymerhomologe der Gelatine von geringerem mittlerem Molekulargewicht. Je geringer das Molekulargewicht, um so größer ist der prozentuale Anteil an polaren Gruppen, und um so mehr können diese Gruppen unter sonst gleichen Bedingungen den Chromkomplex absättigen.

Im übrigen gehen die Argumentierungen von Elöd und Mitarbeitern an dem wesentlichsten Gesichtspunkt der Versuche von Küntzel und Dröscher vorbei. Dieser besteht in folgendem: es zeigt sich, daß die charakteristische Komplexfarbe des Chromgelatine- bzw. Chromglykokollkomplexes um so intensiver wird, je mehr der Abbau gesteigert wird, wobei — und das ist hervorzuheben — der Typus der Kurve sich nicht ändert. Die Kurvenfolge mit steigendem Abbaugrad bei sonst gleichen Verhältnissen entspricht derjenigen, die man bei der Veränderung des Mengenverhältnisses Chrom zu Stickstoff erhält. Fig. 1 und 2. Diese stetige Veränderung der Kurvenlage bei fortschreitendem Abbau (ausgehend von unabgebauter Gelatine) und die gleicherweise stetige Änderung bei zunehmender Menge von polaren Gruppen (bei Verwendung verschiedener Mengen des gleichen Eiweißproduktes [abgebaute Gelatine bzw. einheitliche Polypeptide bzw. Glykokoll]) kann nur so gedeutet werden, daß bei unabgebauter Gelatine die gleichen Gruppen mit Chrom reagieren wie bei abgebauter Gelatine. Da bei letzterer die Beschaffenheit der zusätzlich zur Reaktion gelangenden Gruppen völlig außer Zweifel steht — durch van Slyke-Analyse wurde gezeigt, daß hierbei hydrolytisch Aminogruppen und demnach entsprechende Mengen von Karboxylgruppen freigelegt worden sind — so sind auch bei der unabgebauten Gelatine die gleichen Gruppen — Karboxyl- und Aminogruppen — für die sehr auffällige Farbänderung des Chroms verantwortlich zu machen. Über diesen wesentlichen Gesichtspunkt der Argumentierung von Küntzel und Dröscher gehen Elöd und Mitarbeiter hinweg.

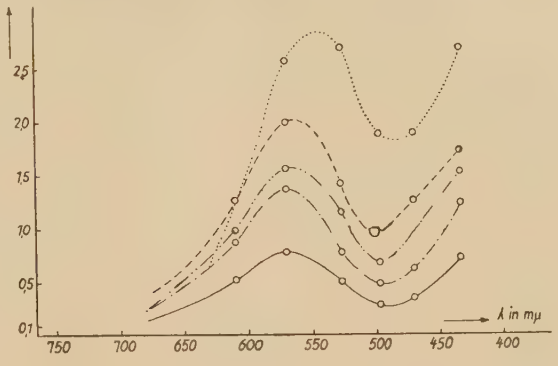


Fig. 1. 1 Cr:10 N.
——— Cr-nitratlösung
·—·—·—· Gelatine
— — — — — anhydrolysierte Gelatine
..... stark abgebaute Gelatine
··—··—·· im Autoklaven desaggregierte Gelatine

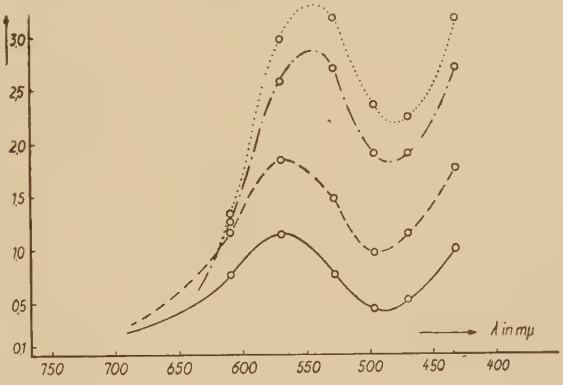


Fig. 2. Cr-nitratlösung + hydrolysierte Gelatine.
——— 1 Cr: 1 N — — — — — 1 Cr: 3 N
·—·—·—· 1 Cr:10 N ..... 1 Cr:15 N

Elöd, Schachowskoy und Meyer behaupten demgegenüber, daß der diffusible Anteil des Gelatinehydrolysats, nach ihrer Meinung also Glykokoll, eine intensivere Farbe des Chromkomplexes bewirkt und ein nach den kürzeren Wellenlängen hin verschobenes Maximum der Lichtabsorption hervorruft. Daraus folgern sie auf eine wesentlich verschiedene Bindungsart der unabgebauten Gelatine gegenüber den Abbauprodukten. Bei ihren Versuchen haben sie aber, wie aus der Bemerkung über die intensivere Farbe hervorgeht, die Abbauprodukte in einer viel höheren Konzentration angewandt, als zur Erzeugung einer gleich intensiven Komplexfarbe und zur Herbeiführung einer Kurve mit gleichgelagertem Maximum erforderlich ist. Daß man

bei Gelatineabbauprodukten bei geeigneter Konzentration diese Farbintensivierung und Maximumsverschiebung ohne weiteres erreichen kann, hatten ja Küntzel und Dröscher bereits gezeigt (Fig. 2).

3. Der Hauptinhalt der Abhandlung von Elöd, Schachowskoy und Meyer (2) besteht in einer rechnerischen Nachprüfung der Anschauungen von Küntzel und Rieß, wobei sie von der schematischen Darstellung der Einlagerung des Chroms in gittermäßig angeordnete Polypeptidkettenbündel ausgehen, die Küntzel und Rieß zur Verdeutlichung ihrer Vorstellungen angegeben hatten. Unter Benutzung der größtenteils hypothetischen Vorstellungen über die Menge, Anordnung und gegenseitigen Abstände der polaren Gruppen innerhalb der streng gittermäßig geordneten Bezirke der kollagenen Faser, gelangen nun diese Autoren hierbei zu Ergebnissen, die mit den experimentellen Erfahrungen im Widerspruch zu stehen scheinen. Nach ihrer Meinung haben ihre Versuche „wohl eindeutig gezeigt, daß, wenn solche komplexartige Bindungen zwischen Chrom und den Amino- sowie Karboxylgruppen der Kollagensubstanz auch in der Tat vorkommen würden, die durch diese Wechselwirkung verursachte Veränderung der Lichtabsorption auch unter der Annahme, daß alle in Frage kommenden Gruppen für die Reaktion zugänglich sind und tatsächlich mit Chrom reagieren, dermaßen gering ist, daß sie mehr oder weniger innerhalb der Fehlergrenzen der Meßgenauigkeit oder nicht wesentlich darüber liegt (13)". Die Beweisführung von Elöd und Mitarbeitern ist auch in diesem Falle abwegig. Der Hauptfehler in ihren Schlußfolgerungen ist darin zu erblicken, daß sie ihrer Berechnung die Strukturvorstellungen der geordneten Gitterbezirke der nativen kollagenen Faser zugrunde legen und diese rechnerischen Ergebnisse mit den optischen Messungen konfrontieren, die an gegerbten Gelatinegelen gemacht sind. Es ist diesen Autoren offenbar entgangen, daß sowohl bezüglich der Menge als auch bezüglich der Verteilung der polaren Gruppen die Gelatine sehr große Unterschiede gegenüber dem Kollagen aufweist. Die Gelatine entsteht durch Verkochen von Kollagen, das durch mehrmaliges Behandeln mit Ätzkalk in einer sehr entscheidenden Weise hydrolytisch abgebaut ist (14). Die Zahl der polaren Gruppen ist in der Gelatine also viel größer als bei nativem Kollagen. Weiterhin erfolgt bei dem Ausschmelzvorgang, auf den hier im einzelnen nicht eingegangen werden kann (15), eine sehr entscheidende Desorientierung der Molekülketten, die aus ihrer ursprünglich gestreckten Form in eine geknäuelte Lage übergehen. Hierdurch wird die räumliche Verteilung der polaren Gruppen vollkommen verändert. Bei dem in Lösung gehenden Gelatineteilchen ist weiterhin noch eine Differenzierung der Randzone gegenüber der Kernpartie vorzunehmen, und zwar insofern, als die Randzone eine stärkere Anreicherung polarer Gruppen aufweist als die Mittelteile. Denn jede frei endende Polypeptidkette trägt ja endständig eine polare, d. h. mit Chrom reaktionsfähige Gruppe. Wenn nun schon die Überlegungen über die Anordnung der polaren Gruppen in der nativen Kollagenfaser durchaus hypothetisch sind, so muß die Übertragung solcher Überlegungen auf die Gelatinemicelle als absolut unzulässig bezeichnet werden. Nur so viel kann als richtig vorausgesetzt werden, daß die Zahl der polaren Gruppen in der Gelatinemicelle erheblich größer ist als bei nativem Kollagen und daß die Mehrzahl dieser Gruppen in der Randzone lokalisiert anzunehmen ist. Über die räumliche Zuordnung dieser Gruppen sind hingegen gesicherte Angaben nicht möglich.

In dem gegerbten Gelatinegel, welches den optischen Untersuchungen von Küntzel und Rieß zugrunde liegt, sind aber bestimmt nur diese Randzonen gegerbt. Das geht aus folgendem Befund hervor (16). Das gegerbte Gel zeigt eine Änderung der Drehung der Ebene des polarisierten Lichtes in Abhängigkeit von der Temperatur, die wir auch bei der ungegerbten Gelatine beobachten. Die Gerbung hat auf diese Eigenschaft der Gelatine nur in geringem Maß hemmend gewirkt. Diese Temperaturempfindlichkeit der optischen Aktivität, die auch in der gegerbten Gelatine noch weitgehend zu beobachten ist, läßt folgenden Schluß zu: es kann nur ein geringer Anteil der Gelatinemoleküle durch die Reaktion mit den Chromsalzen in der temperaturbedingten Modifikationsänderung gehindert sein; der größte Anteil hingegen ist ungehindert, d. h. er ist nicht mit Chrom in Reaktion getreten. Die Gelatinemicellen, d. s. die in Lösung gehenden Molekülaggregate, die in ihrem Aufbau noch den Aufbau der Faser erkennen lassen, sind also — und das ist bei ihrer Größe auch durchaus verständlich — keineswegs völlig durchgegerbt. Jedes Teilchen ist für sich als ein Gel im kleinen aufzufassen, dessen Kern noch eine verhältnismäßig gute Ordnung der Kettenmoleküle aufweist, während die Randzone die freien Molekülenden in fransenartiger Vereinzelung trägt, welche Enden sich aneinanderlagern und miteinander „Haftpunkte" des Gels bilden, wenn das Gelatinesol beim Abkühlen zu einem Gel erstarrt, wobei dann auch die optisch

höhere aktive Modifikation wieder in Erscheinung tritt. Das gegerbte Gel, wie wir es in dem geschilderten Versuch erhalten, ist also schematisch darzustellen als eine in sich geschlossene Phase von weitgehend ungeordneten, aber durch Chromaggregate vernetzten Eiweißmolekülen, die als disperse Phase die ungegerbten Kerne der Gelatinemicellen einschließen. Bei der Erwärmung zeigen letztere in unveränderter Weise die optischen Kennzeichen der Modifikationsänderung; wegen der Vereinzelung dieser Kerne und gegenseitigen Abschirmung durch die chromgegerbten Randzonen tritt ein Schmelzen des Gels im ganzen nicht auf.

Bei der Übertragung dieser Vorstellung auf die Hautfaser selbst muß daran festgehalten werden, daß ebenso wie bei den Gelatinemicellen auch bei den Fasern bzw. Faserelementen eine Durchgerbung nicht stattfindet. Auch bei den Fasern werden nur die Randzonen der Fasern bzw. diejenigen Stellen des Faserinneren, die als Bezirke geringeren Ordnungsgrades für die amorphen Anteile bei der röntgenographischen Abbildung erfaßt werden, von der Chromgerbung betroffen werden. Diese Randzonen sind besonders bei gerbtechnisch veränderter, d. h. geäscherter und fermentativ behandelter (= gebeizter) Haut als Bezirke anzusehen, bei denen sich die Kettenmoleküle aus ihrer Parallelordnung weitgehend entfernt und eine gelatineähnliche Desorientierung, verbunden mit einem verhältnismäßig großem Abbaugrad angenommen haben. Die Bedingungen der Gerbung sind an diesen Stellen also ähnlich wie bei der Gelatinemicelle. Durch die Gerbung dieser Bezirke erfolgt genau so wie bei bei Gelatine eine Vernetzung der Randbezirke und zugleich eine Hydrophobierung, die um so stärker ist, je mehr Chrom in diesem Bereich zur Ablagerung gelangt. Die Folge davon ist das veränderte mechanische Verhalten der gegerbten Faser und das charakteristische Auftrocknen des Fasergeflechtes, worin überhaupt der technisch entscheidende Effekt der Gerbung zu erblicken ist.

Wir haben wiederholt darauf hingewiesen, daß die Chromgerbung auf keinen Fall als Durchgerbung im Sinne einer regelmäßigen Verteilung der Chromatome im Hautsubstanzgitter aufgefaßt werden darf (17). Vielmehr haben wir immer wieder betont, daß nur die Randzone und das Faserelement der Gerbung zugänglich sind. Elöd und Schachowskoy haben schon einmal unter Übersehung dieser wichtigen Einschränkung der Gültigkeit des Einlagerungsschemas von Küntzel und Rieß den Versuch gemacht (18), die Theorie von Küntzel und Rieß durch den Hinweis zu widerlegen, daß sich eine streng gittermäßig geordnete Einlagerung röntgenographisch wahrnehmen lassen müßte, aber nicht wahrgenommen werden könne. Wir wiesen diesen Angriff gegen unsere Theorie damals mit folgenden Worten zurück: „Dieser Einwand berücksichtigt nicht die von Küntzel und Mitarbeitern gefundene Unvollständigkeit der Faserdurchgerbung und geht infolgedessen vollkommen an dem Sinn vorbei, den Küntzel und Rieß ihrem Vorschlag untergelegt und auch deutlich genug zum Ausdruck gebracht haben (19)."

In dem vorliegenden Fall entfernen sich Elöd und Mitarbeiter noch mehr von dem Sinn dieses Schemas, indem sie es einerseits als Modell für die streng gittermäßig geordneten Bezirke der nativen Faser interpretieren und andererseits Versuche mit Gelatine heranziehen, um dann festzustellen, daß zwischen Theorie und experimenteller Erfahrung ein Widerspruch besteht.

4. Elöd und Mitarbeiter führen u. a. folgenden Versuch aus. Sie berechnen unter Zugrundelegung der Daten für Kollagen, daß man 1,7 Proz. Cr benötigt, um im Kollagen jedes Paar zugeordneter Karboxyl- und Aminogruppen abzusättigen. Sie führen dann einen entsprechenden Versuch mit Gelatine und einen weiteren Versuch mit Glykokoll aus, wobei sie genau soviel Glykokoll verwenden, als nach ihrer Berechnung im Kollagen aktive Gruppen vorhanden sind. Sie finden hierbei eine Verschiedenheit der Farbänderung in beiden Systemen, und zwar erhöht sich das Maximum der Extinktion bei Gelatine mehr als bei Glykokoll.

Dieses Ergebnis ist nicht nur durch die Fehlerhaftigkeit der Berechnung der Ansätze bedingt (insofern Gelatine mehr polare Gruppen als Kollagen hat), sondern hängt weiterhin mit folgendem zusammen. In der Gelatine sind die polaren Gruppen immobilisiert und reagieren daher schneller mit Chrom als die freien beweglichen Glykokollmoleküle. Die Kinetik der Komplexbildung ist daher in beiden Fällen verschieden, worauf Elöd und Schachowskoy früher selbst hingewiesen haben (20). Es ist aber aus dem gleichen Grund auch anzunehmen, daß die Gleichgewichtseinstellung der Komplexbildung im Falle der Gelatine mehr auf Seiten der komplexgebundenen polaren Gruppen liegt, während bei Glykokoll unter sonst gleichen Verhältnissen das Gleichgewicht weniger weit in dieser Richtung liegt. Anders ausgedrückt: die Komplexverbindung Chrom—Glykokoll hat offenbar eine höhere Zerfallskonstante als die Komplexverbindung Chrom—Gelatine.

Wie schon in früheren Fällen, zeigt es sich auch hier, daß Elöd und Mitarbeiter Systeme miteinander vergleichen, welche nicht vergleichbar sind, insofern als nicht alle sonstigen Faktoren, die für die Reaktion maßgebend sind, gleichartig gemacht sind. Auf diesen wichtigen Gesichtspunkt wurde schon in einer früheren Auseinandersetzung mit Elöd hingewiesen: „Man muß außer einer Gleichheit der Chromkonzentration und des p_H-Wertes der zu vergleichenden Systeme auch eine Gleichheit der Konzentration der komplexaktiven Gruppen der Proteinkomponente, ferner Gleichheit der Pufferung bei der Herstellung des Systems anstreben" (21). Da die zuletzt genannte Bedingung, die wegen der mit der Pufferung verknüpften Aggregationsreaktion des Chroms sehr wichtig ist, nicht streng zu erfüllen ist, so wird sich eine absolute Identität der Lichtabsorptionskurven, d. i. System Chrom—Glykokoll und Chrom—Gelatine, niemals herbeiführen lassen. Wohl aber kann man Bedingungen herausfinden, bei denen die beiden Systeme subjektiv farbgleich sind und die Absorptionskurven nahezu zusammenfallen.

5. Die Theorie von Küntzel und Rieß ist — darin kann Elöd und Schachowskoy beigepflichtet werden — nicht streng bewiesen. Einwandfrei chemische Beweise sind im Bereiche der Gerbungsvorgänge überhaupt nicht möglich, was in der Natur der Sache liegt. Andererseits glauben Elöd und Mitarbeiter, das Bestehen einer „ziemlichen Übereinstimmung in den Anschauungen" feststellen zu können. Tatsächlich bleibt bei der ganzen Diskussion nur noch die Frage umstritten, wie die auffällige Farbänderung der Chromsalze bei der Gelatinegerbung zu erklären ist. Elöd und Mitarbeiter geben für sie unter Ablehnung einer komplexchemischen Deutung folgende sehr gewundene Erklärung: „Die Sache liegt offenbar so, daß wir im Falle der Gerbung vielleicht nicht die einzelnen polaren Reaktionszentren und vielleicht auch nicht die einzelnen Reaktionszentren der Chromaggregate verantwortlich zu machen haben, sondern den ganzen Vorgang als eine Art Grenzflächenreaktion, unter Umständen durch Grenzpolarisation verursachten Vorgang zu beobachten haben, wobei Teilchengrößen und geometrische Formen eine Rolle spielen."

Es bleibt natürlich jedem unbenommen, sich mit diesen Angaben zufriedenzugeben, die in ihrer Unbestimmtheit weder zu beweisen noch zu widerlegen sind. Wir empfinden durch die geschilderte komplexchemische Deutung größere Befriedigung und halten an ihr daher solange fest, bis sie entweder durch stichhaltige Versuche widerlegt oder durch eine noch befriedigendere Erklärung abgelöst ist. Die bisherigen Widerlegungsversuche von Elöd und Mitarbeitern können wir nicht als stichhaltig anerkennen.

Schrifttum.

1. E. Elöd, Th. Schachowskoy und H. Pfeifer, Kolloid-Z. **94**, 328 (1941).
2. E. Elöd, Th. Schachowskoy und Th. de Chegaulx Meyer, Kolloid-Z. **94**, 333 (1941).
3. Zusammenfassend dargestellt in Kolloid-Z. **91**, 152 (1940).
4. A. Küntzel und C. Rieß, Collegium **1936**, 138.
5. A. Küntzel und Th. Dröscher, Collegium **1940**, 122.
6. E. Elöd, Th. Schachowskoy und de Chegaulx Meyer, Kolloid-Z. **94**, 346 (1941).
7. A. Küntzel und C. Rieß, Collegium **1936**, 635.
8. Loc. cit., S. 342.
9. A. Küntzel und Th. Dröscher, Collegium **1940**, 361.
10. R. M. Lollar, J. Amer. Leather Chemists Ass. **35**, 584 (1940).
11. A. Küntzel, Kolloid-Z. **91**, 173ff. (1940).
12. Vgl. Handbuch der Gerbereichemie und Lederfabrikation Bd. II, 2, Mineralgerbung und andere nicht rein pflanzliche Gerbungsarten (Wien 1939).
13. Loc. cit., S. 342.
14. A. Küntzel und H. Koepff, Collegium **1938**, 433.
15. A. Küntzel, Über die Verleimung des Kollagens, Stiasny-Festschrift (Darmstadt 1937).
16. A. Küntzel und H. Boensel, Collegium **1936**, 576.
17. A. Küntzel, Collegium **1936**, 625; A. Küntzel und Th. Dröscher, Collegium **1940**, 139.
18. E. Elöd und Th. Schachowskoy, Kolloid-Beih. **51**, 100ff. (1939).
19. A. Küntzel und Th. Dröscher, Collegium **1940**, 139.
20. E. Elöd, Th. Schachowskoy und Sinn, Collegium **1937**, 264.
21. A. Küntzel und Th. Dröscher, Collegium **1940**, 116.

Über molekulare Ordnungszustände und einige durch sie bedingte Eigenschaften in makromolekularen Stoffen.

Bemerkungen zu der gleichnamigen Arbeit von F. H. Müller.[1])

Von Kurt H. Meyer (Genf). (Eingegangen am 21. Juli 1941)

In dieser Arbeit sagt F. H. Müller, daß die Rückstellkraft der kautschukelastischen Stoffe „erstmalig von Wöhlisch[2]) mit der Annahme erklärt wurde, daß die Kettenstücke der fadenförmigen Moleküle quer zur Kette intensiv schwingen. Parallele Kettenteile behämmern sich gegenseitig und stoßen einander ab". Diese Darstellung ist unrichtig, denn diese Annahme stammt nicht von Wöhlisch, sondern von K. H. Meyer, Susich und Valkó.

Ausgehend von dem Befunde Herzog's, daß sich das elastische Band aus Mikrokristallen aufbaut und von der Annahme, daß die Fasern des Bandes aus langgestreckten und parallel orientierten Molekülen oder Micellen bestehen, stellte Wöhlisch 1926 für das thermoelastische Verhalten des elastischen Bandes, des gedehnten Kautschuks und der gedehnten Gelatinegallerten die Theorie auf, daß durch „Temperaturerhöhung die unregelmäßigen Schwingungen der orientierten Micelle bzw. Moleküle verstärkt werden" und dadurch die Kontraktion beim Erwärmen bewirkt wird. Nach der 1932 von K. H. Meyer, Susich und Valkó[3]) vorgeschlagenen Theorie dagegen beruht die Desorientierung bei der Rückkehr aus dem deformierten zum ursprünglichen Zustand nicht in der Verwacklung von Micellen oder starren Stabmolekeln, sondern in der Verkrümmung gestreckter Fadenmoleküle, deren Teile Wärmebewegungen ausführen. „Man muß annehmen, daß diese Bewegungen dadurch, daß sie zu Querstößen der einzelnen Molekülfäden gegeneinander führen, einen Druck quer zur Dehnungsrichtung verursachen". In der gleichen und einer etwas späteren Arbeit[4]) wurde auch die statistische Seite dieser Theorie qualitativ behandelt und 1932 erstmalig die Folgerung gezogen, daß im Idealfalle Proportionalität dieses Druckes bzw. der Spannung mit T zu erwarten ist. Die einschlägigen Versuche und die dieser Folgerung zugrunde liegenden thermodynamischen Ableitungen wurden in einer späteren Veröffentlichung mitgeteilt[5]), die in der ersten Arbeit in Aussicht gestellt wurde. Es erscheint daher auch unberechtigt, die „statistisch thermodynamische Theorie" der Kautschukelastizität Kuhn[6]) zuzuschreiben, der 1936 die Theorie durch eine quantitative Beziehung zwischen Elastizitätsmodul und Molekulargewicht bereichert hat, die aber sowohl von F. H. Müller wie von uns abgelehnt wird.

Daß Kettenmoleküle auf Grund ihrer hohen inneren Beweglichkeit verschiedene Formen annehmen können, und daß die makroskopische Kontraktion des gedehnten Kautschuks und der erhitzten kollagenen Faser auf einer (mikroskopischen) Zusammenkrümmung gestreckter Fadenmoleküle beruht, war schon 1929 von K. H. Meyer[7]) gezeigt worden. Als Ursache für diese Verkrümmung wurden zuerst Anziehungskräfte angenommen; erst nachdem Haller[8]) 1931 die osmotischen Anomalien der Lösungen kettenpolymerer Verbindungen auf innermolekulare thermische Bewegungen zurückgeführt hatte, wurden diese Bewegungen auch als Grund für die Kontraktionstendenz von uns erkannt.

Zum Schluß sei noch darauf hingewiesen, daß der von F. H. Müller erwähnte Versuch am gefrorenen gedehnten Kautschuk von Hock[9]) stammt (nicht von Meyer und Mark).

Zu vorstehender „Bemerkung" von K. H. Meyer.

Von Edgar Wöhlisch.

Den vorstehenden Ausführungen K. H. Meyer's kann ich insofern zustimmen, als die Einzelheiten der erstmals 1926 von mir ausgesprochenen[1]) und heute im Prinzip wohl allgemein anerkannten statistisch-kinetischen Auffassung der kautschukartigen Elastizität in der Arbeit von F. H. Müller[2]) nicht ganz richtig widergegeben sind. Vielmehr habe ich seinerzeit

[1]) Kolloid-Z. **95**, 138 (1941).
[2]) E. Wöhlisch, Verh. physik. med. Ges. Würzburg NF **51**, 53 (1926), Vortrag.
[3]) K. H. Meyer, Susich und Valkó, Kolloid-Z. **59**, 208 (1932).
[4]) K. H. Meyer, IX. Congrès Int. de Chimie pure et appliquée Madrid **4**, 123 (1934).
[5]) K. H. Meyer und C. Ferri, Helv. chim. Acta **18**, 570 (1935).
[6]) W. Kuhn, Kolloid-Z. **67**, 258 (1936).
[7]) K. H. Meyer, Biochem. Z. **214**, 253 (1929).
[8]) W. Haller, Kolloid-Z. **56**, 257 (1931).
[9]) L. Hock, Z. Elektrochem. **31**, 407 (1923).

[1]) E. Wöhlisch, Verh. physik. med. Ges. Würzburg NF **51**, 53 (1926).
[2]) F. H. Müller, Kolloid-Z. **95**, 138 (1941).

das Kontraktionsbestreben der kautschukartig-elastischen Körper durch die unregelmäßigen thermischen Schwingungen von Fasern, also Molekülketten, mit starren stäbchenförmigen Molekülen, Mizellen oder Kristalliten zu deuten gesucht. Der Begriff des thermokinetisch in sich beweglichen Ketten- oder Fadenmoleküls ist nämlich jünger als der Grundgedanke der kinetischen Theorie der Kautschukelastizität: er wurde erst 1931 von W. Haller[3]) entwickelt und 1932 von K. H. Meyer, v. Susich und Valkó[4]) beim weiteren Ausbau der kinetischen Theorie verwendet. Grundsätzlich kann man jedoch kautschukelastische Effekte nicht nur aus statistisch-kinetischen Konstellationsänderungen innerhalb eines Fadenmoleküls, sondern auch aus dem ursprünglich von mir vorgeschlagenen Mechanismus eines Desorientierungsbestrebens starrer Stäbchenmoleküle u. dgl. ableiten, wie dies Kuhn[5]) gezeigt hat. Meine erste Fassung der kinetischen Theorie ist also nicht „unrichtig", wie K. H. Meyer[6]) an anderer Stelle neuerdings schreibt.

Weiterhin wäre zu bemerken, daß die vorstehend von K. H. Meyer erwähnten Formeln [K. H. Meyer und C. Ferri[7])] sich erstmalig 1934 bei Wiegand und Snyder[8]) in einer grundlegenden Arbeit über die Thermodynamik kautschukelastischer Zustandsänderungen vorfinden [Näheres bei Wöhlisch[9])].

[3]) W. Haller, Kolloid-Z. **56**, 257 (1931).
[4]) K. H. Meyer, G. v. Susich und E. Valkó, Kolloid-Z. **59**, 208 (1932).
[5]) W. Kuhn, Kolloid-Z. **87**, 3 (1939).

Zu den vorstehenden Bemerkungen.

Von F. H. Müller.

Da vorstehende Bemerkungen zu meiner Arbeit nur die Frage der Priorität der thermodynamisch statistischen Theorie betreffen, habe ich nichts hinzuzufügen. Die von mir entwickelten Überlegungen bleiben unberührt.

[6]) K. H. Meyer und H. Mark, Hochpolymere Chemie, Bd. II (Leipzig 1940), 138.
[7]) K. H. Meyer und C. Ferri, Helv. chim. Acta **18**, 570 (1935).
[8]) W. B. Wiegand und I. W. Snyder, Trans. Instn. Rubber. Ind. **10**, 234 (1934).
[9]) E. Wöhlisch, Kolloid-Z. **89**, 239 (1939).

Wissenschaftliche und technische Sammelreferate

Aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für Biochemie, Berlin-Dahlem.

Die luftgetriebene Ultrazentrifuge.

Von Gerhard Schramm (Berlin-Dahlem). (Eingegangen am 21. Juli 1941)

Vor anderen Methoden zur Bestimmung von Teilchengrößen besitzt die Sedimentationsanalyse den Vorteil, daß sie nicht Mittelwerte liefert, sondern Aussagen über die Größenverteilung der gelösten oder suspendierten Teilchen zuläßt. Eine derartige Analyse kann auf 2 Arten erfolgen: 1. durch Messung der Senkungsgeschwindigkeit der Teilchen; 2. durch Bestimmung der Konzentrationsverteilung in einer Flüssigkeitsschicht, nachdem sich das Gleichgewicht zwischen Sinkbewegung und Diffusion eingestellt hat (1, 3). Um die Sedimentationsanalyse auch auf kleinere Teilchen anwenden zu können, genügt das Erdschwerefeld nicht mehr, sondern es bedarf stärkerer Kraftfelder. Von Svedberg wurde daher die Sedimentation suspendierter Teilchen im Zentrifugenfeld bestimmt. Das hierzu von ihm entwickelte Gerät, mit dem eine störungsfreie Sedimentation beobachtet werden konnte, wurde von ihm als Ultrazentrifuge bezeichnet. Für andere schnellaufende Zentrifugen wurde von ihm der Name Superzentrifuge vorgeschlagen.

Der Anwendungsbereich der Ultrazentrifuge erstreckt sich heute hinab bis zu den Molekülen von der Größe anorganischer Salze. Ihr wesentlicher Anwendungsbereich ist aber wohl die Kolloidchemie, insbesondere das Gebiet der Proteine sowie anderer natürlicher und synthetischer hochpolymerer Substanzen. Die wichtigsten Ergebnisse sind bisher in der Eiweißchemie erzielt worden, da hier wegen der Monodispersität der Eiweißstoffe besonders übersichtliche Verhältnisse vorliegen. So ist z. B. die Ultrazentrifuge in der Virusforschung zu einem unentbehrlichen Hilfsmittel geworden. Auf anderen Gebieten, z. B. der Zellulose- und Kunststoffchemie werden noch weitere Forschungsarbeiten notwendig sein, um der Ultrazentrifuge eine allgemeinere Anwendung zu sichern. Aber gerade hier sind sicherlich noch aufschlußreiche Ergebnisse zu erwarten (1, 2, 3).

Um derartige Untersuchungen auch in Deutschland zu ermöglichen, wurde von G. Schramm gemeinsam mit den Physikalischen Werkstätten in Göttingen eine Ultrazentrifuge mit Luftantrieb entwickelt (4). Für die Beurteilung der Anwendungsmöglichkeiten und der Leistung der luftgetriebenen Ultrazentrifugen überhaupt ist es vielleicht von Interesse, die Überlegungen, die zum Bau dieses Modells geführt haben, und die bei den Entwicklungsarbeiten gemachten Erfahrungen zusammenfassend darzustellen.

Allgemeine Grundlagen für den Bau von Ultrazentrifugen.

Bei dem Bau einer Ultrazentrifuge hat man von der Zelle auszugehen, in der die zu untersuchende Flüssigkeit aufgenommen wird. Die Abmessungen der Zelle und ihre Entfernung vom Drehpunkt bestimmen Größe und Form des Rotors und damit auch die übrigen Abmessungen der Ultrazentrifuge.

Fig. 1. Meßzelle nach Svedberg.

Die von Svedberg entwickelte günstigste Form der Zelle ist aus Fig. 1 ersichtlich. Sie hat die Form eines Sektors, dessen Spitze in den Drehpunkt fällt. Auf diese Weise können die gelösten Teilchen ungestört längs des Radius sedimentieren. Die Flüssigkeit ist zwischen zwei durchsichtigen planparallelen Platten eingeschlossen, um die Beobachtung der Sedimentation zu ermöglichen. Als Material für die Platten wird meist geschliffener Bergkristall gewählt, der den höchsten mechanischen und optischen Anforderungen genügt. Mit Erfolg wurde auch Plexiglas benutzt. Zellen aus Plexiglas lassen sich besonders gut dichten, indem man die einzelnen Teile mit einem geeigneten Lösungsmittel aufeinander kittet. Bei Zellen, die aus einem Metallkern und Quarzfenstern bestehen, treten wegen des großen Druckes in der Zelle manchmal Schwierigkeiten bei der Dichtung auf. Der Nachteil der Kunststoffzellen ist, daß sie optisch nicht schlierenfrei und gegen mechanische Einwirkung und organische Lösungsmittel nicht beständig sind.

Der Abstand der Zelle vom Drehpunkt muß möglichst groß werden, damit man ein homogenes Schwerefeld erhält. Aus Festigkeitsgründen ist aber der Größe der Rotoren eine Grenze gesetzt. Bei den meisten bisher gebauten Ultrazentrifugen beträgt der Abstand der Zellmitte vom Drehpunkt 6,5 cm. Für Messung von Sedimentationsgeschwindigkeiten sollte der Abstand nicht unter 5 cm betragen. Für die Leistungsfähigkeit der Ultrazentrifuge ist die Länge der Zelle in radialer Richtung von Bedeutung, da das Auflösungsvermögen der Zellänge proportional ist (S. 113). Dies ist ohne weiteres verständlich, da die Entfernung zwischen zwei verschieden schnell sinkenden Teilchen um so größer wird, je länger der Weg ist, den sie zurücklegen. Um die Länge möglichst groß zu machen, wurde von Beams (5) ein Rotor gebaut, bei dem die Sedimentation bereits am Drehpunkt beginnt.

Die Dicke der Zelle in achsialer Richtung sollte nicht zu gering sein, damit auch stärker verdünnte Lösungen untersucht werden können. Diese Forderung wird wiederum durch die mechanischen Eigenschaften des Rotors und das Auftreten der Parallaxe begrenzt. Praktisch verwendet werden Schichtdicken von 2—14 mm.

Durch diese Überlegungen ist die Form des Rotors in seinen Grundzügen festgelegt. Je kleiner man den Rotor wählt, desto höheren Umdrehungen kann man ihn aussetzen, desto größer wird aber auch die Inhomogenität des Schwerefeldes in der Meßzelle. Hierdurch wird die Genauigkeit der Messung beeinträchtigt, wie sich aus folgender Überlegung ergibt: In dem nicht auszentrifugierten Teil der Zelle findet eine dauernde gleichförmige Konzentrationsabnahme statt. Nach Svedberg (1) ist

$$c_t = c_0 (x_0/x_t)^2,$$

wobei c_0 = Konzentration zur Zeit 0, c_t = Konzentration zur Zeit t, x_0 und x_t die Entfernung der Grenzschicht von dem Drehpunkt zu den entsprechenden Zeiten ist. Bei sonst gleichbleibenden Bedingungen wird also die Konzentrationsabnahme um so größer, je kleiner x_0 ist.

Um die Masse des Rotors möglichst herabzusetzen, wird statt kreisrunder Formen von Svedberg eine elliptische Form angewendet. Hierdurch wird auch die mechanische Festigkeit des Rotors erhöht. Als Material zur Herstellung des Rotors benutzt Svedberg für seine Höchstleistungszentrifuge Chromnickelstahl mit einer Zugfestigkeit von 140—170 kg pro qmm. Die in Stahlrotoren auftretenden Spannungen wurden von ihm eingehend theoretisch und praktisch untersucht. Kritische Spannungen ergeben sich durch die Unterbrechung der Spannungsverteilung hauptsächlich am Rande der Zellochbohrungen. Eine strenge Berechnung ist nicht durchführbar, so daß über die Haltbarkeit des Rotors letzten Endes der praktische Versuch entscheiden muß. Für scheibenförmige Aluminiumrotoren wurde von Biscoe, Pickels und Wyckoff (6) eine empirische Gleichung angegeben, die mit der Erfahrung recht gut übereinstimmt. Für die von uns benutzte Form eines Aluminiumrotors wurde von K. Magnus eine Berechnung der Spannungsverteilung durchgeführt (siehe S. 112). Für die Beurteilung eines geeigneten Rotormaterials ist nicht allein die Zugfestigkeit maßgebend, sondern das Verhältnis Zugfestigkeit zu Dichte. Für Stahl (Dichte 7,8) bekommt man Verhältniszahlen, die zwischen 140 und 190 liegen. Für die Aluminiumlegierung Bondur 17/19 V (76) ergibt sich dies Verhältnis zu 160—172. Geeignete Aluminiumlegierungen sind also dem Stahl nicht wesentlich unterlegen. Für luftgetriebene Ultrazentrifugen verdienen sie daher den Vorzug. Da die Masse dreimal geringer und das Material weicher ist, ist das Zerspringen eines Aluminiumrotors nicht so gefährlich wie beim Stahlrotor.

Um hohe Tourenzahlen zu erreichen, muß die Umdrehung in einem Medium geringer Zähigkeit erfolgen. Hierzu kann das Rotorgehäuse evakuiert werden. Um eine wesentliche Herabsetzung der Zähigkeit zu bekommen, müßte man bei der luftgetriebenen Zentrifuge bei einem Druck von 0,001 mm arbeiten, da erst bei diesem Druck die freie Weglänge der Luft mit den Dimensionen des Zentrifugengehäuses vergleichbar wird. Da sich aber durch die Öldichtung der Eintritt ganz geringer Gasmengen schwer vermeiden läßt, ist es zweckmäßiger, in verdünnter Wasserstoffatmosphäre zu arbeiten. Nach Svedberg (1) ist der Reibungswiderstand in Wasserstoff 40mal geringer als in Luft gleichen Druckes. Der Reibungswiderstand war proportional $P^{3/2}$ (P = Wasserstoffdruck).

Die Verminderung des Reibungswiderstandes ist auch wichtig, um eine Temperaturerhöhung in der Zelle nach Möglichkeit zu vermeiden. Da die Senkungsgeschwindigkeit von der Temperatur abhängig ist, so muß diese für eine einwandfreie Messung stets bekannt sein. Die Temperaturmessung erfolgt meist durch ein Thermoelement geringer Wärmekapazität, das in der Nähe der Rotoroberfläche angebracht ist.

Bei schroffem Temperaturanstieg entstehen außerdem in der Zelle Konvektionsströme, so daß eine Beobachtung der Sedimentation unmöglich wird.

Antriebsmöglichkeiten für schnellaufende Zentrifugen.

Bis zu Umdrehungszahlen von etwa 20000/Min. kann für die Ultrazentrifuge ein direkter Antrieb mit einem Elektromotor verwendet werden. Für höhere Drehzahlen ist für ausreichend große Rotoren ein elektrischer Antrieb nicht mehr möglich. Von Svedberg werden Ultrazentrifugen, die durch einen Wechselstrommotor angetrieben werden, besonders zur Messung von Sedimentationsgleichgewichten benutzt. Diese Messungen setzen eine Konstanz der Drehzahl unter Umständen über mehrere Wochen voraus. Die Regelung der Umdrehungsgeschwindigkeit erfolgt durch Veränderung der Stromfrequenz.

Die einzige Möglichkeit, um mit schwereren Rotoren hohe Umdrehungszahlen zu erzielen, sind nach den bisherigen Erfahrungen Turbinen. Die höchsten Leistungen wurden bisher mit der Svedberg'schen Ölturbine (1, 3) erzielt. Die Rotation erfolgt bei dieser Maschine um eine vertikale, feste Achse. Da der Rotor nicht selbst balancierend gebaut werden kann, muß er genau statisch und dynamisch ausgewuchtet werden. Zur Unterdrückung kleiner Schwingungen wurde ein Dämpfungslager entwickelt. Durch die Verwendung von Stahlrotoren wird die gesamte Ausführung sehr schwer und stellt große Ansprüche an Fundamente und Rotorgehäuse. Von dem Svedberg'schen Institut in Upsala wurden einige solche Ölturbinen für amerikanische und englische Institute gebaut. Die Gesamtanlage ist aber sehr kostspielig, so daß einer allgemeineren Anwendung dieses Gerätes enge Grenzen gesetzt sind. Für allgemein anwendbare Ultrazentrifugen hoher Leistung kommt zur Zeit wohl nur der Luftantrieb in Frage.

Der Luftantrieb.

Die Verwendung des Luftantriebs bei Ultrazentrifugen geht zurück auf den Luftkreisel von Henriot und Huguenard (7, 8). Läßt man in einen Hohlkegel (Fig. 2) durch schräge Bohrungen Druckluft einströmen und setzt man in den entstehenden Luftwirbel einen kegelförmigen Kreisel, so wird dieser in einer Entfernung von etwa 1 mm von der Wand des Hohlkegels in der Schwebe gehalten, während er zugleich schnelle Umdrehungen ausführt. Die Rotation erfolgt also auf einem Luftkissen, ohne daß eine Reibung gegen feste oder flüssige Oberflächen stattfindet. Mit verhältnismäßig geringen Antriebskräften lassen sich daher außerordentlich hohe Umdrehungszahlen erreichen. So wurden mit einem Kreisel von 20 mm Durchmesser Drehzahlen bis zu 200000/Min. erreicht. Der Geschwindigkeit ist lediglich durch die mechanische Festigkeit des Rotormaterials eine Grenze gesetzt. Durch die ausströmende Luft wird gleichzeitig auch eine saugende Wirkung auf den Kreisel ausgeübt, so daß dieser auch stabil läuft, wenn man den Stator (Fig. 2) mit der Öffnung nach unten hält. Von Henriot und Huguenard wurde auch eine Doppelturbine (Fig. 3) vorgeschlagen, die zwischen zwei oben und unten angebrachten Hohlkegeln rotiert. Diese Anordnung scheint aber bisher keine praktische Bedeutung gewonnen zu haben.

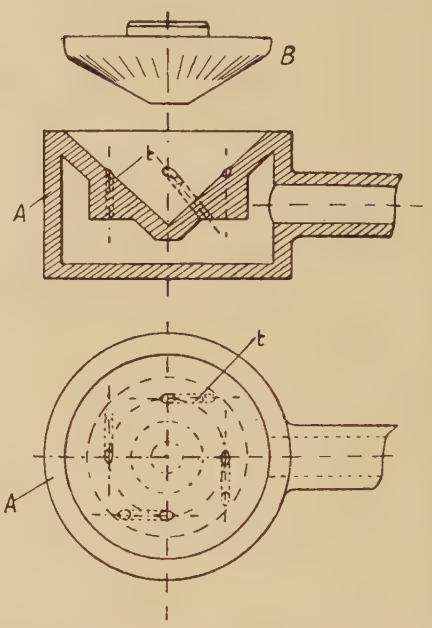


Fig. 2. Luftkreisel nach Henriot und Huguenard, A = Stator, B = Luftkreisel, t = Luftdüsen.

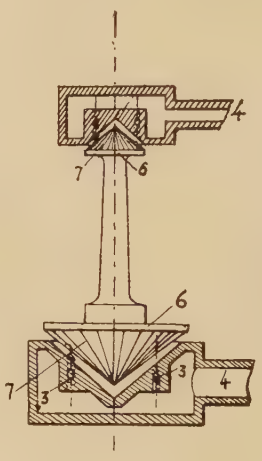


Fig. 3
Doppelturbine nach Henriot und Huguenard.

Es wurden nun zahlreiche Versuche unternommen, um den Luftkreisel zu einer Ultrazentrifuge auszubilden. Mc Bain (9, 10) benutzte als Rotor einen Hohlkegel, wobei er durch besondere Maßnahmen Strömungen in der zu untersuchenden Lösung zu unterbinden suchte. Dies gelang z. B., indem er die Sedimentation statt in einer Flüssigkeit in einem Gel verfolgte. Auf diese Weise wurde das Molekulargewicht des Rohrzuckers auf etwa 10 Proz. genau bestimmt. Bei anderen Versuchen wurde die Immobilisierung der Lösung dadurch erreicht, daß der Hohlraum durch eingelegte Scheiben in eine Anzahl dünner Flüssigkeitsschichten unterteilt wurde. Die Konzentrationsverteilung unter Einwirkung des Zentrifugalfeldes wurde in diesen Fällen nach dem Anhalten der

Zentrifuge analytisch bestimmt. Von Mc Bain und O'Sullivan (11) wird auch eine Anordnung beschrieben, bei der eine optische Beobachtung der Sedimentation in dem Luftkreisel möglich ist (Fig. 4). In den unten geöffneten Kegel ragt ein Rohr H hinein. Der durch dieses Rohr eintretende Lichtstrahl wird durch ein aufgesetztes Prisma parallel zu sich selbst versetzt, so daß er durch die Meßzelle hindurch in das Objektiv der Kamera gelangt.

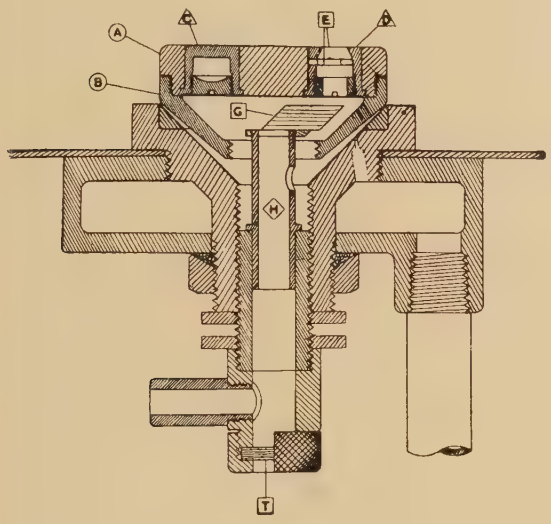


Fig. 4. Luftkreisel mit optischer Anordnung zur Beobachtung der Sedimentation nach Mc Bain und O'Sullivan.
A = Rotor, C = Ausgleichszelle, D = Meßzelle, G = Prisma, H = Lichtzuführung.

Von Mc Bain (12) wurde weiterhin ein sehr einfacher Luftkreisel angegeben, der auf ein Modell von Mc Intosh (13) zurückgeht. In den Luftkreisel sind Röhren von 8 mm Länge eingesetzt. Sie werden von einer Hartgummikapsel umschlossen, die einen schmalen Schlitz besitzt (Fig. 5). Unter der Kapsel ist ein Stück photographischer Film eingelegt. Durch Belichtung des Luftkreisels werden auf dem Film die sedimentierende Grenzschicht und der Meniskus der Lösung abgezeichnet, so daß die Sedimentationsgeschwindigkeit gemessen werden kann. Das Modell ist für Demonstrations- und Unterrichtszwecke gedacht. Von den weiteren Entwicklungsarbeiten an dem Luftkreisel sind die Versuche von Beams (14 bis 17) und seinen Mitarbeitern zu nennen (Fig. 6).

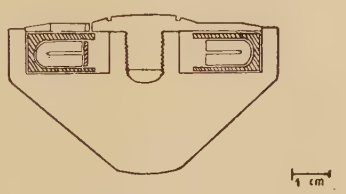


Fig. 5. Luftkreisel nach Mc Bain.

Zusammenfassend läßt sich aus diesen Arbeiten der Schluß ziehen, daß eine Analyse komplizierterer Stoffgemische, die ja gerade den Zweck einer Ultrazentrifuge darstellt, mit diesen einfachen Modellen nicht möglich ist. Dies hat folgende Gründe:

1. Es lassen sich nur Kreisel von verhältnismäßig geringem Durchmesser auf diese Weise antreiben, so daß man ein sehr inhomogenes Schwerefeld erhält. Außerdem wird hierdurch die für die Messung zur Verfügung stehende Flüssigkeitsschicht sehr niedrig.
2. Die Umdrehung erfolgt in Luft von Normaldruck, so daß ein starker Reibungswiderstand und somit eine unkontrollierbare Erwärmung unvermeidlich ist.
3. Es treten Schwierigkeiten auf, die Kreiselachse unbewegt zu halten, wie es zur optischen Verfolgung der Sedimentation notwendig ist.

Ein entscheidender Fortschritt in der Entwicklung der luftgetriebenen Ultrazentrifuge wurde durch Beams und Pickels (18) dadurch erzielt, daß sie den Luftkreisel nur als Antrieb benutzten, während der eigentliche Zentrifugenrotor mit einer biegsamen Stahlachse an dem Kreisel aufgehängt ist und im Vakuum rotiert. Das ursprüngliche von Beams und Pickels entwickelte Gerät ist in Fig. 6 dargestellt. Die luftdichte Einführung der Achse in die Vakuumkammer erfolgt durch eine Ölbuchse, in die während des Versuchs Öl eingepreßt wird. Das oben und unten abfließende Öl bewirkt hierbei gleichzeitig die Schmierung der Achsenlager. Mit dieser Konstruktion waren zwei wichtige Voraussetzungen für eine einwandfreie Ultrazentrifuge erfüllt, nämlich ein Rotor mit großem Durchmesser und definierte Temperaturbedingungen. Alle weiteren Entwicklungsarbeiten gehen im wesentlichen auf dieses Grundmodell zurück. Wichtige Veränderungen erfuhr lediglich der Antriebsmechanismus.

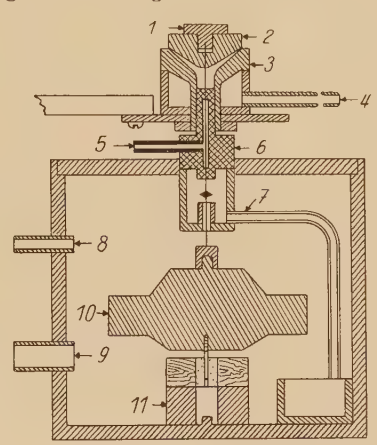


Fig. 6. Luftgetriebene Ultrazentrifuge nach Beams und Pickels.
1 Reibungskupplung, 2 Turbine, 3 Stator, 4 Druckluft einlaß, 5 Öleinlaß, 6 Ölbuchse, 7 Ölabfluß, 8 zum Manometer, 9 zur Vakuumpumpe, 10 Rotor, 11 Dämpfungseinrichtung.

Bei der ersten Konstruktion von Beams und Pickels (18) wurde der Kreisel durch den gleichen Luftstrom getragen und in Umdrehung versetzt. Hierdurch ergaben sich Schwierigkeiten beim Anhalten der Zentrifuge, da es schwer ist, den Luftstrom zu drosseln, ohne daß der Kreisel den Stator berührt. Es wurde daher von Beams und Pickels eine Trennung der Hubluft und Treibluft vorgenommen, so daß diese unabhängig voneinander geregelt werden

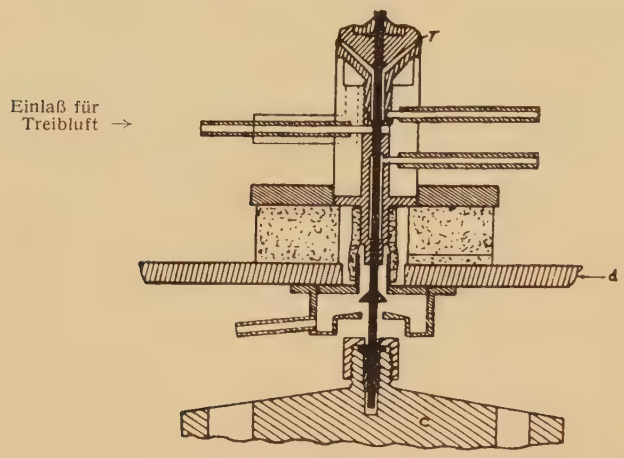


Fig. 7. Luftgetriebene Ultrazentrifuge nach Biscoe, Wyckoff und Pickels.

konnten. Ein ähnlicher Antrieb wurde von Biscoe, Wyckoff und Pickels (19) verwendet. Der kegelförmige Kreisel ruht auf einem Luftkissen, das durch einen zentral zugeführten Luftstrom erzeugt wird. Die Umdrehung erfolgt durch Düsen, die schräg von unten gegen die Luftrinnen des Kegels blasen (Fig. 7).

Eine andere Anordnung der Treibdüsen wurde von Bauer und Pickels (20, 21) gewählt. Der kegelförmige Kreisel erhielt an seinem äußeren Umfange Einschnitte, die durch seitlich angeordnete Luftdüsen angeblasen werden. Die Luftzuführung besteht aus einem Hohlring, der den Kreisel umgibt. Aus ihm tritt die Treibluft durch eine Anzahl schräger Bohrungen aus.

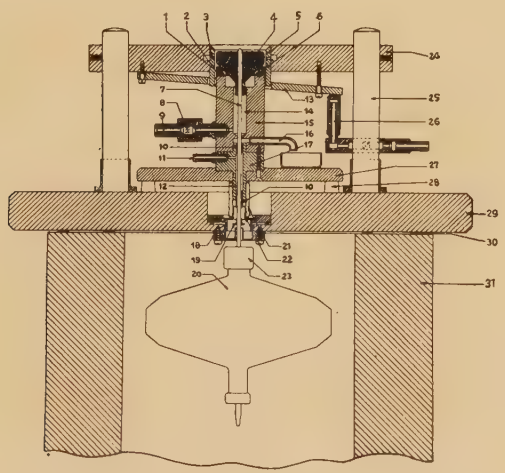


Fig. 8. Luftgetriebene Ultrazentrifuge nach Bauer und Pickels. 1 Gummiring für Zentrierung und Dämpfung des Bakelit-Luftlagers, 2 Bremsluftdüsen, 3 Treibluftdüsen, 4 Turbine, 5 Verschiebbare Manschette mit Luftdüsen, 6 Bakelit-Luftlagerring, 7 biegsame Stahltriebwelle, 8 Luftfilter, 9 Tragluft-einlaß, 10 Bronzelager, 11 Öleinlaß, 12 Zentralbohrung der Ölbuchse, 13 Manschettenträger.

Da die Reibung des Luftkreisels gegen seine Umgebung gering ist, dauert es nach dem Abstellen der Treibluft 4—5 Stunden, bis die Zentrifuge wieder stillsteht. Um diese Bremszeit abzukürzen, wurde daher eine Luftbremse eingeführt, die einen der Drehrichtung entgegengesetzten Luftstrom gegen den Kreisel bläst. Zu diesem Zweck sind zwei entgegengesetzt gerichtete Düsensätze übereinander angeordnet. Durch entsprechendes Heben und Senken des Düsenringes kann die Richtung des Luftstroms umgekehrt werden (Fig. 8).

Nach den Erfahrungen von Bauer und Pickels scheint die Regelung der Hubluft bei kegelförmigen Kreiseln Schwierigkeiten zu bieten, denn nur bei bestimmten Drucken wird eine ruhige Rotation erzielt. Pickels verwandte daher später einen scheibenförmigen Kreisel. Dieser besteht aus Stahl und hat einen Durchmesser von 41 mm, er ist mit 16 Luftrinnen versehen. Er wird im Schweben gehalten durch Druckluft, die aus 18 in die Tragscheibe gebohrten Löchern gegen den Turbinenboden strömt. In der neusten Ausführung, dem sogenannten Turmantrieb (22, 1) (Fig. 9), ist außerdem noch ein Ölrückschlagventil angebracht, das vertikale Schwingungen in Richtung der Achse dämpfen soll. Hierzu ist die Achse in ihrem oberen Teil durch einen Ansatz an der

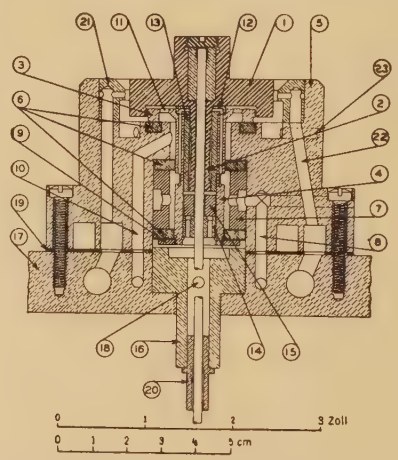


Fig. 9. Turmantrieb nach Pickels. 1 Turbine, 2 unterer Turbinenansatz, 3 Tragplatte, 4 Tragplattenansatz, 5 Stator, 6 Neopreneinlagen, 7 Messingring zwischen den Einlagen, 8 Auslässe für Öl und Luft, 9 Schraubenmutter, 10 Lufteinlaß, 11 Löcher in der Tragplatte, 12 Bronzering unter der Turbine, 13 Hauptbuchse, 14 fester Ring, 15 beweglicher Stöpsel, 16 Messingschaft für die untere Buchse, 17 Duraluminiumplatte, 18 Ölleitungsloch in der Platte, 19 Einlegscheibe zwischen Stator und Platte, 20 untere Buchse, 21 Messingring für die Luftstrahlleitung, 22 Bohrungen im Stator, die zu den Luftdüsen führen, 23 Luftauslässe im Stator.

Kreiselscheibe verdickt. Außerdem ist in der Ölbuchse ein fest sitzender Ring und ein beweglicher Stöpsel angebracht. Wenn sich die Turbine nach unten bewegt, wird durch den beweglichen Stöpsel der Ölabfluß verschlossen und dadurch die Abwärtsbewegung gedämpft. Von einem Messingring des Stators gehen 8 Treibluftdüsen aus. Ihnen wird die Druckluft durch einen ringförmigen Kanal und 8 hiervon ausgehende Bohrungen zugeführt. 8 Bremsdüsen in dem gleichen Messingring besitzen eine Luftzuführung von einem anderen Ringkanal, der konzentrisch um den Treibluftkanal herumgelegt ist. Mit diesem Modell wird bei einem Antriebsdruck von 5,6 Atm. in 12 Min. eine Umdrehungsgeschwindigkeit von 60000/Min. erreicht. Der Luftverbrauch beträgt hierbei 0,5 m³ Luft/Min. Bei halbem Antriebsdruck beträgt die Anlaufszeit 32 Min. Eine ähnliche scheibenförmige Luftturbine wird auch von Chills und Severinghaus (23) verwendet.

Nach dem Vorschlag von Hoxton und Beams (24) könnte statt der Druckluft auch Dampf zum Antrieb verwendet werden. Von Beams und Snoddy (25) wurde ein elektrischer Antrieb der luftgelagerten Turbine beschrieben. Jedoch lassen sich hierbei die eingangs erwähnten Schwierigkeiten des elektrischen Antriebs wohl kaum beheben. Möglicherweise ist aber der Kraftverbrauch geringer als bei direktem elektrischem Antrieb, bei dem das Gewicht des Rotors durch Kugellager aufgenommen wird. Es ist auch möglich, den Antrieb unterhalb des Rotors anzubringen (26). Dies hat vielleicht Vorteile für besondere Versuchsanordnungen, bei denen es erwünscht ist, daß das Zentrum des Rotors von oben her leicht zugänglich ist.

Auch die Form des Rotors kann für die verschiedenen Zwecke abgewandelt werden. Für die Zentrifugierung von Flüssigkeiten in kontinuierlichem Betrieb wurde von Beams (27) ein langer, röhrenförmiger Rotor verwendet. Der Zufluß der Flüssigkeit erfolgt hier durch die hohle Achse. Eine derartige Zentrifugenanordnung hat sich bei der Trennung von Isotopen bewährt. So gelang es Beams (28) durch wiederholtes Zentrifugieren von Tetrachlorkohlenstoff, das schwere Chlorisotop um 12 Proz. anzureichern. Mit der gleichen Zentrifuge konnte Humphreys (29) auch Bromisotope trennen.

Unsere in Deutschland gebaute luftgetriebene Ultrazentrifuge ähnelt in ihren Grundzügen dem ursprünglichen Modell von Beams und Pickels (18). In Einzelheiten waren aber gewisse Abänderungen notwendig. Vorversuche mit einem kegelförmigen Kreisel nach Art von Fig. 8 und einer ringförmigen Düsenanordnung verliefen unbefriedigend. Wir kamen hierbei nicht über eine sehr niedrige Tourenzahl hinaus. Wir führen dies auf den Umstand zurück, daß die Luft bei einer derartigen Düsenanordnung nicht rasch genug abfließen kann, so daß sich störende turbulente Strömungen ergeben. Nach einer Reihe von Versuchen ergab sich die in Fig. 10 schematisch wiedergegebene Anordnung als die günstigste:

Der Antriebsmechanismus ist auf eine Grundplatte von 17×17 cm aufgebaut (Fig. 11). Die Grundplatte wird unter Zwischenschaltung einer dicken Gummieinlage durch 4 Druckfedern auf der Deckplatte der Vakuumkammer festgehalten. Auf die Grundplatte ist ein Sockel aufgeschraubt, der die Ölkammer trägt. Im oberen Teil des Sockels befindet sich ein ringförmiger Kanal, in den die Hubluft mündet. Durch 10 Bohrungen der Deckplatte des Ring-

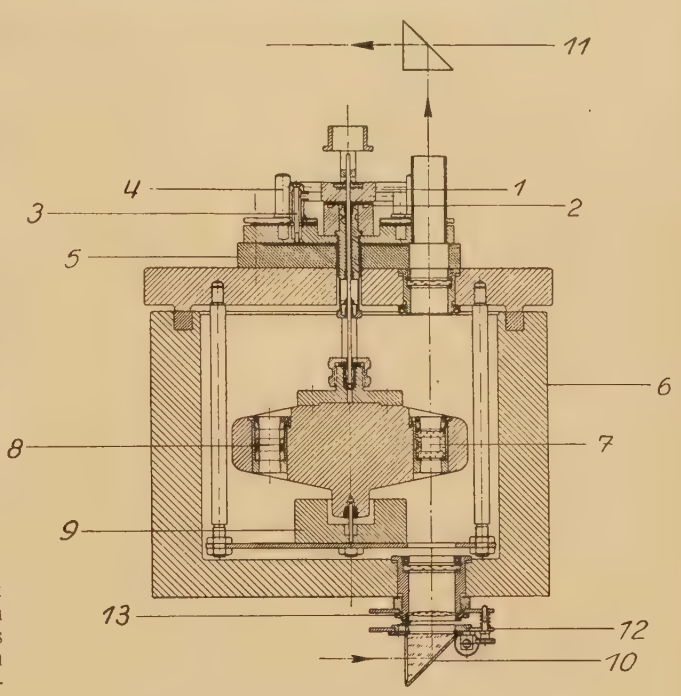


Fig. 10. Schematischer Querschnitt der Ultrazentrifuge der Physikalischen Werkstätten Göttingen. 1 Turbinenscheibe, 2 Hubluftkanal, 3 Treibdüse, 4 Bremsdüse, 5 Gummieinlage, 6 Vakuumkammer, 7 Meßzelle, 8 Ausgleichzelle, 9 Dämpfungsscheibe, 10 und 11 unteres und oberes Prisma, 12 Justiereinrichtung für das Prisma, 13 Schlierenlinse.

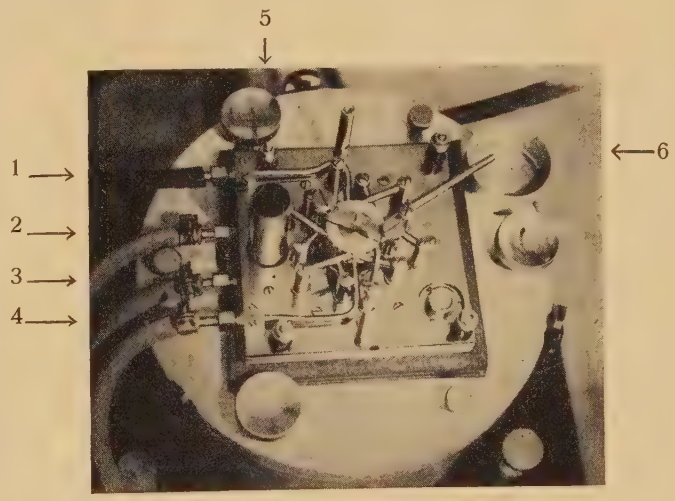


Fig. 11. Aufsicht auf den Antriebsmechanismus nach Entfernung des Tachometers. 1—4 Zuleitungen für Öl, Bremsluft, Treibluft und Hubluft, 5 Lichtaustrittsöffnung, 6 Ölabfluß.

kanals strömt die Hubluft von unten gegen den scheibenförmigen Kreisel und hält diesen in der Schwebe. Der Kreisel besteht aus Bondur und hat einen Durchmesser von 44 mm. Die Größe des Hub-

luftdruckes ist ohne Einfluß auf die Rotation. Es genügt, wenn die Scheibe in etwa 1 mm Höhe über der Deckplatte schwebt.

In der Grundplatte selbst befinden sich zwei ringförmige Kanäle. In den inneren mündet die Treibluft-, in den äußeren die Bremsluftzuführung ein. Von diesen Ringkanälen führen je 6 Fortsätze nach oben, die in horizontale Düsen ausmünden. Die Düsenöffnung beträgt 1,5 mm. Die Bremsdüsen liegen hierbei etwas höher als die Treibluftdüsen. In entsprechender Höhe ist der Kreisel mit zwei übereinanderliegenden Reihen von Luftrinnen versehen, die dem Angriff der Bremsluft bzw. Treibluft dienen. Es zeigte sich, daß es günstig ist, die Zahl der Rinnen möglichst groß zu wählen. Der von uns benutzte Kreisel besitzt daher je 40 Einschnitte. Aus den freistehenden Düsen kann die Luft schnell nach allen Seiten abströmen, so daß mit dem von uns benutzten Antriebsdruck von $3^1/_2$—4 Atm. die gewünschten hohen Drehzahlen erreicht werden.

Der Kreisel besitzt in der Mitte eine Bohrung, durch welche die Achse führt. An dieser ist ein Teller befestigt, der in eine entsprechende Vertiefung des Kreisels paßt. Die Reibung zwischen dieser Platte und dem Kreisel ist groß genug, um die Drehbewegung des Kreisels auf die Achse zu übertragen. Die Achse besteht aus einem biegsamen Stahldraht von 2,8 mm Durchmesser. Es ist wichtig, daß der Querschnitt der Welle sehr gleichmäßig ist. Bei schlecht zentriertem Rotor beschreibt die Achse einen Kegelmantel, so daß die Beanspruchung sehr groß sein kann. In der Praxis haben sich bei einer Betriebsdauer von 100 Stunden keine Achsenbrüche ergeben. Die Achse wird durch 2 Bronzelager geführt, die den oberen und unteren Abschluß der Ölkammer bilden. In diese wird durch ölbeständige Gummischläuche während des Betriebes dünnflüssiges Öl von niederem Dampfdruck gepreßt, wozu ein Druck von etwa 0,2 bis 0,5 Atm. genügt. Das oben und unten aus der Ölkammer abfließende Öl wird in entsprechende Auffangschalen geleitet.

An der Achse ist der Rotor durch ein Spannfutter befestigt und ist auf diese Weise leicht auswechselbar. Es kann entweder ein Rotor für analytische Zwecke (Fig. 12) oder ein Rotor für präparative Zwecke benutzt werden. Der analytische Rotor hat die Form einer nach der Mitte zu verdickten Scheibe mit einem Durchmesser von 190 mm. Er wiegt 4,25 kg. Die Dicke des Rotors an seinem äußeren Rande beträgt 40 mm. Er besteht aus dem vergüteten Leichtmetall Bondur 17/19 V (76), für das nach Angabe der Herstellerfirma folgende Festigkeitswerte gelten:

Zugfestigkeit	44—48 kg/qmm
Streckgrenze	32—34 kg/qmm
Elastizitätsgrenze . .	28—30 kg/qmm
Dehnung	14—18 Proz.
Spezifisches Gewicht .	2,8

Die in dem Rotor bei einer Drehzahl von 50000/Min. auftretenden Spannungsverteilungen wurden von Dr. K. Magnus (Institut für Angewandte Mechanik der Universität Göttingen) berechnet und sind in Fig. 13 wiedergegeben. Aus dem Bild ist zu ersehen, daß bei einer Drehzahl von 50000 die Streckgrenze an zwei Stellen überschritten wird. Die dadurch eintretende Dehnung hat zur Folge, daß die Spannung den Wert der Streckgrenze nicht überschreitet, daß also die wirklich auftretenden Spannungen an den Spannungsspitzen wesentlich geringer sind. Da die

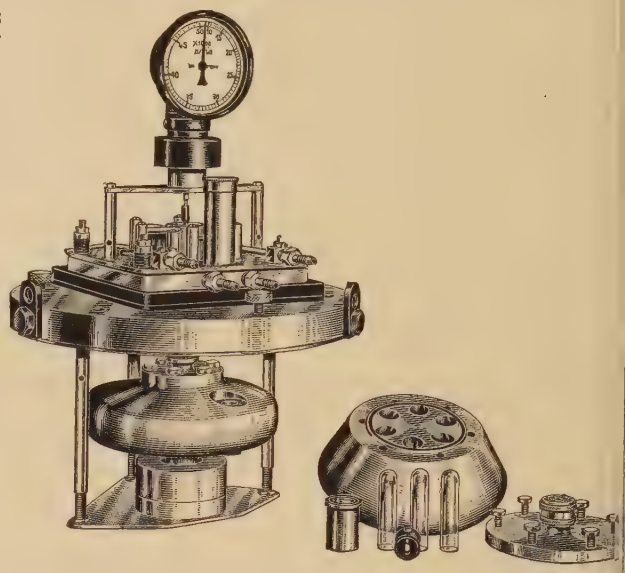


Fig. 12. Antrieb der Phywe-Ultrazentrifuge mit eingebautem analytischem und danebenliegendem präparativem Rotor.

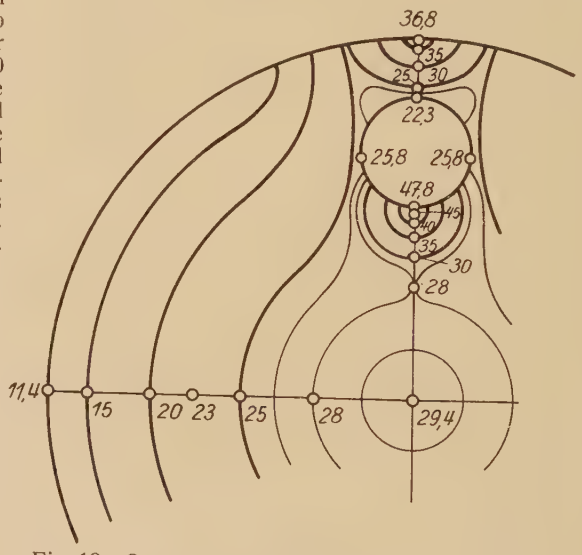


Fig. 13. Spannungsverteilung bei 50000 Umdrehungen/Min. in dem analytischen Rotor der Phywe-Ultrazentrifuge nach K. Magnus.

Stellen erhöhter Spannung im Rotor nur sehr geringe Ausdehnung haben, ist durch die örtlich auftretende Dehnung noch keine Zerstörung des Rotors zu befürchten. Deshalb kann festgestellt werden, daß der Rotor bei einwandfreier Materialbeschaffenheit einer Drehzahl von 50000/Min. standhält. Auch bis zu Drehzahlen von 56—58000 wird der Rotor betrieben werden können, obwohl die Spannungsspitzen dann über der Zugfestigkeit liegen. Bei Drehzahlen über 60000 ist eine Zerstörung des Rotors wahrscheinlich, bei 65000 ist sie gewiß. Da die Rechnung nur eine Näherung ist, deren Ergebnisse bis zu etwa 10 Proz.

in bezug auf die Spannung falsch sein können, ist es vorteilhaft, einen Rotor im Probelauf bei einer etwas über 5 Proz. der Betriebsdrehzahl liegenden Drehzahl laufen zu lassen. Wenn ein Rotor den Probelauf ohne Schaden übersteht, so ist er damit auch für die tieferliegende Betriebsdrehzahl als sicher anzusprechen. Im Abstand von 6,5 cm vom Drehpunkt besitzt der Rotor 2 Bohrungen von 28 mm Durchmesser, die zur Aufnahme der Meß- und Ausgleichszelle dienen. Die Länge der Zelle und damit die für die Messung verfügbare Schichthöhe beträgt 1,4 cm, die Schichtdicke in Richtung der Achse beträgt 1,2 cm. Wir benutzten Zellen, die aus Plexiglas hergestellt sind oder solche mit einem Aluminiumkern, der mit Quarzfenstern abgedeckt ist. Die Form entspricht ganz der von Svedberg entwickelten Zelle (Fig. 1).

Der Rotor für präparative Zwecke besteht aus dem gleichen Material wie der analytische Rotor. Der größte Durchmesser beträgt 195 mm. Er besitzt 6 schräge Bohrungen von 70 mm Länge, die in einem Winkel von 45° zur Achse stehen. Das Gesamtfassungsvermögen beträgt 90 ccm (Fig. 12). Das Gewicht des präparativen Rotors beträgt 5,25 kg.

Insbesondere für die analytischen Untersuchungen hat es sich als zweckmäßig erwiesen, zur Erzielung eines vollkommen ruhigen Laufes eine Dämpfungseinrichtung anzubringen (Fig. 10). Zu diesem Zweck befindet sich unter dem Rotor eine Metallscheibe, deren Unterseite gefettet ist und die auf einer Unterlage frei beweglich ist. Der Dämpfungsklotz trägt eine kurze Welle, die in ein entsprechendes Kugellager des Rotors hineinragt. Auftretende Präzessionsbewegungen werden hierdurch sofort gedämpft, während sonst der Metallklotz an der Drehbewegung des Rotors nicht teilnimmt. Die Platte, auf der die Dämpfungseinrichtung steht, ist durch 3 Streben an dem Deckel der Vakuumkammer befestigt (Fig. 12).

Die Vakuumkammer besteht aus Bondur und hat eine Wandstärke von 40 mm. Sie ist mit Bohrungen für die Vakuumleitung, für die Einführung eines Thermoelementes und für den Einlaß von verdünntem Wasserstoff versehen. Die Dichtung zwischen dem Deckel und der Kammer erfolgt durch einen Gummiring mit quadratischem Querschnitt.

Die Drehzahl wird durch ein mit der Achse fest verbundenes Tachometer gemessen. Hierdurch ist eine dauernde Kontrolle der Drehzahl möglich. Die Eichung des Tachometers wird durch Messung bekannter Substanzen überprüft. Durch Regelung der Druckluftzufuhr läßt sich für nicht zu lange dauernde Versuche eine hinreichend konstante Drehzahl einstellen, für sehr langfristige Versuche wurde von den Physikalischen Werkstätten in Göttingen ein automatischer Regler gebaut, der durch einen am Tachometer angebrachten Kontakt gesteuert wird.

Bei einem Antriebsdruck von $3^1/_2$—4 Atm. wird mit dieser Zentrifuge eine Drehzahl von 45000/Min. erreicht. Hierdurch entsteht in der Zelle ein mittleres Schwerefeld von etwa 150000 g. Die Druckluft wird durch einen Kompressor mit einer Leistung von 1 m³/Min. angesaugter Luft erzeugt. Die Zeit bis zur Erreichung der Drehzahl von 40000/Min. beträgt bei einem Betriebsdruck von 3 atü und einem Luftverbrauch von 0,5 m³/Min. etwa 50 Minuten. Durch Erhöhung des Antriebsdruckes ließe sich die Drehzahl erhöhen und die Anlaufzeit herabsetzen. Durch Anwendung eines ovalen Rotors könnte außerdem die Masse des Rotors noch weiter herabgesetzt werden, wobei ebenfalls noch eine Steigerung der Drehzahl zu erwarten ist. Nach Svedberg ist für die Trennungsschärfe einer Ultrazentrifuge der Ausdruck $h \cdot \omega^2 \cdot x$ maßgebend, wobei h = Länge der Zelle in der Richtung des Radius, ω = Winkelgeschwindigkeit und x = Abstand der Zellmitte von der Drehachse ist. Der höchste von Svedberg erreichte Wert beträgt $5{,}83 \cdot 10^8$. Für unsere Zentrifuge wurde bisher der Wert $2{,}1 \cdot 10^8$ erreicht. Es hat sich gezeigt, daß hiermit die Sedimentationsgeschwindigkeit von Eiweißstoffen bis herab zu einem Molgewicht von etwa 35000 noch hinreichend genau gemessen werden kann. Mit kleineren Rotoren wurden noch bedeutend höhere Umdrehungsgeschwindigkeiten erzielt, doch ergeben sich hierdurch für die Sedimentationsanalyse keine praktischen Vorteile.

Optische Methoden zur Beobachtung der Sedimentation.

Zur Verfolgung des Sedimentationsvorganges in der Zelle wird diese in bestimmten Zeitabständen photographiert, wobei durch geeignete optische Anordnungen die Konzentrationsverschiebung des gelösten Stoffes sichtbar gemacht wird. Hierzu werden besonders 2 Verfahren angewendet:

1. die Lichtabsorptionsmethode und
2. die refraktometrische Methode.

Bei der Lichtabsorptionsmethode wird die Zelle mit Licht geeigneter Wellenlänge durchleuchtet, so daß die sedimentierende Substanz dieses absorbiert, das Lösungsmittel dagegen nicht. Man erhält auf diese Weise auf der photographischen Platte Bilder, bei denen der obere Teil der Zelle geschwärzt und der untere hell ist. Die Schärfe der Grenzschicht, die am besten aus einer Photometerkurve ersichtlich ist, ist ein Maß für die Homogenität des sedimentierenden Stoffes. Ist die Absorption der gelösten Stoffe bekannt, so kann aus der Schwärzung die Konzentration der sedimentierenden Stoffe berechnet werden. Die Lichtabsorptionsmethode bietet gewisse Vorteile bei der Untersuchung von spezifisch absorbierenden Substanzen in Gegenwart von Stoffen, die diese Absorption nicht besitzen. Da meistens im Ultraviolett gearbeitet werden muß, erfordert sie eine teure Quarzoptik. Sie wird heute weniger häufig benutzt, da ihr im allgemeinen die refraktometrischen Verfahren überlegen sind.

Von diesen zeichnet sich die Skalenmethode, die ursprünglich von Wiener angegeben wurde, und dann für den vorliegenden Zweck von O. Lamm (30) besonders entwickelt wurde, durch große Genauigkeit aus. Bei diesem Verfahren wird eine durchsichtige Skala durch die Zentrifugenzelle hindurch photographiert. (Da es oft nicht möglich ist, die Skala genügend nah hinter der Zentrifugenzelle anzubringen, kann statt dessen auch ein Bild der Skala an die gewünschte Stelle projiziert werden.) Das durch die Zentrifugenzelle hindurchtretende Licht wird in der optisch inhomogenen Grenzschicht in das optisch dichtere Medium abgekrümmt. Hierdurch werden auf der Photographie die in dieser Grenzschicht liegenden Skalenstriche um den Betrag Z verschoben. Die Verschiebung ist proportional dem Konzentrationsgradienten in der Zelle. Durch Auftragen der Z-Werte gegen die unverschobenen X-Werte der Skalenstriche erhält man eine Kurve für die Variation des Konzentrationsgradienten über die Länge der Zelle. Liegen mehrere sedimentierende Stoffe vor, so erhält man auf diese Weise ein Massenspektrum. Die Kon-

zentration der Stoffe, die die einzelnen Gipfel verursachen, ergibt sich durch Integration der Kurve. Praktisch wird diese meistens durch Ausplanimetrieren der einzelnen von der Kurve und der Grundlinie umschlossenen Flächen durchgeführt. Die Skalenmethode ist sehr empfindlich, so daß auch Unterschiede zwischen Stoffen mit sehr ähnlicher Sedimentationsgeschwindigkeit festgestellt werden können. Für die Untersuchung polydisperser Systeme ist sie die gegebene Methode. Sie ist allerdings recht zeitraubend.

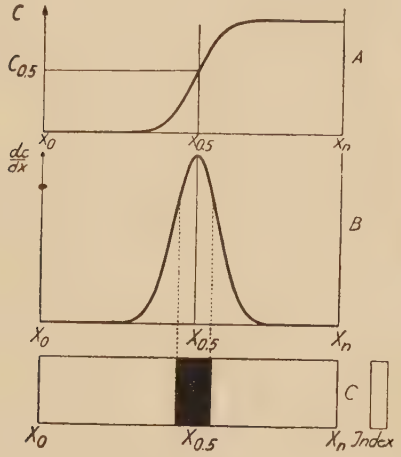


Fig. 14. Schematische Darstellung der verschiedenen Beobachtungsmethoden. Nach Svedberg und Pedersen. A = Konzentrationsverteilungskurve nach der Lichtabsorptionsmethode, B = Änderung des Konzentrationsgradienten längs der Zellachse, bestimmt nach der Skalenmethode, C = das A und B entsprechende Schlierenbild. Das schwarze Band entspricht Höhen in der Zelle, wo der Konzentrationsgradient einen bestimmten Betrag überschreitet.

Ein wesentlich einfacheres refraktometrisches Verfahren ist dagegen die Töpler'sche Schlierenmethode. Sie eignet sich besonders zur Bestimmung der Sedimentationskonstante homogener Substanzen. Sie hat den Nachteil, daß sich die Konzentrationen der sedimentierenden Stoffe nur ganz roh abschätzen lassen. Der Zusammenhang der einzelnen optischen Methoden geht aus Fig. 14 hervor. Bei der Schlierenmethode werden die in der Grenzschicht am stärksten abgekrümmten Lichtstrahlen durch eine vor dem Kameraobjektiv angebrachte Blende ausgeblendet, so daß die einzelnen Grenzschichten auf der Mattscheibe als dunkle Banden erscheinen.

Als Beispiel einer solchen Schlierenaufnahme sei hier die Sedimentation des Hämozyanins wiedergegeben, die mit der Ultrazentrifuge der Physikalischen Werkstätten gemacht wurde (Fig. 15).

Durch verschiedene Maßnahmen läßt sich die Schlierenmethode noch weiter verfeinern, so daß auch die Konzentration der sedimentierenden Stoffe bestimmt werden kann. Eine derartige Methode wurde von Philpot (31) angegeben und später von Svensson (32) etwas verändert. Eine andere Schlierenmethode wurde von Longsworth (33) ausgearbeitet. Diese Verfahren sind bisher hauptsächlich zur Messung der elektrophoretischen Wanderungsgeschwindigkeit angewendet worden, doch ist eine Anwendung für Ultrazentrifugen ohne weiteres möglich.

Für unsere Ultrazentrifuge benutzen wir als Lichtquelle eine Quecksilberdampflampe Osram Hg Q 500. Der horizontale Lichtstrahl wird durch ein unterhalb der Vakuumkammer befindliches Prisma senkrecht nach oben durch die rotierende Zelle geworfen. Durch ein Prisma, das oberhalb der Zentrifuge angebracht ist, wird der Lichtstrahl wiederum geknickt, so daß er in die horizontal aufgestellte Kamera gelangt. Zur Vermeidung der Parallaxe muß der Abstand der Kamera von der Zentrifugenzelle mindestens 1 m betragen. Bei der von uns gewählten Anordnung ist der Abstand 110 cm. Um auf der Photoplatte ein nicht zu kleines Bild der Zelle zu erhalten, muß die Brennweite des Objektivs ziemlich groß gewählt werden. Hierdurch ergibt sich ein erheblicher Raumbedarf für die optische Anordnung. Der Abstand des Kameraobjektivs von der Platte beträgt etwa 2,20 m, so daß ein zweifach vergrößertes Bild der Zelle auf der Platte entsteht. Wegen ihrer Einfachheit benutzen wir meistens die Schlierenmethode. Hierzu befindet sich zwischen dem unteren Prisma und der Zentrifugenzelle eine Schlierenlinse. Diese ist aber leicht auswechselbar, so daß ohne weiteres auch andere refraktometrische Methoden angewendet werden können. Für die einfache Schlierenmethode ist die Verwendung von monochromatischem Licht nicht unbedingt erforderlich. Die Belichtungszeit betrug bei unseren Versuchen etwa 5—10 Sek., so daß auch bei schnell sedimentierenden Stoffen keine durch die Sedimentation verurschte Unschärfe auftrat.

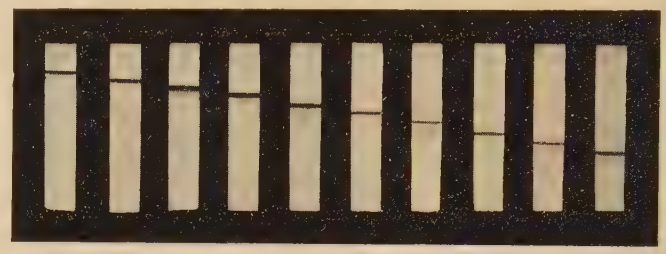


Fig. 15. Sedimentation des Hämozyanins nach der Schlierenmethode. Proteinkonzentration 0,5 Proz., Drehzahl 20000/Min., Zeitraum zwischen den Aufnahmen 5 Min.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß die Entwicklung der Ultrazentrifuge im wesentlichen abgeschlossen ist und entscheidende Verbesserungen wohl nicht mehr zu erwarten sind. Die durch Öl- oder Luftturbinen erreichbaren Umdrehungszahlen werden lediglich durch die mechanische Festigkeit des Rotormaterials begrenzt. Der Anwendungsbereich der Ultrazentrifuge liegt im wesentlichen auf dem Gebiet der hochmolekularen Substanzen und bildet daher eine wertvolle Ergänzung zu anderen Methoden der Bestimmung von Teilchengrößen, die gerade hier oftmals versagen.

Schrifttum.

1. The Svedberg und K. O. Pedersen, Die Ultrazentrifuge (Dresden und Leipzig 1940).
2. The Svedberg, Kolloid-Z. **85**, 119 (1938).
3. P. von Mutzenbecher, Angew. Chem. **51**, 633 (1938).

4. G. Schramm und H. Müller, Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **266**, 43 (1940).
5. I. W. Beams, Science **89**, 543 (1939).
6. I. Biscoe, E. G. Pickels und R. Wyckoff, Rev. Sci. Instr. **7**, 246 (1936).
7. E. Henriot und E. Huguenard, C. R. Soc. biol. **180**, 1390 (1925).
8. Franz. P. 599365 (1925).
9. I. W. Mc Bain und R. S. Stüwer, Kolloid-Z. **74**, 10 (1936).
10. I. W. Mc Bain und C. Alvarez-Toscado, J. Amer. chem. Soc. **59**, 2789 (1937); I. W. Mc Bain und F. A. Leyda, J. Amer. chem. Soc. **60**, 2998 (1938).
11. I. W. Mc Bain und C. O'Sullivan, J. Amer. chem. Soc. **57**, 780, 2631 (1935).
12. I. W. Mc Bain, Science **89**, 611 (1939).
13. I. Mc Intosh und F. R. Selbie, Brit. J. exper. Pathol. **18**, 162 (1937).
14. I. W. Beams, Rev. Sci. Instr. **1**, 667 (1930).
15. I. W. Beams und A. I. Weed, Science **74**, 44 (1931).
16. I. W. Beams, E. G. Pickels und A. I. Weed, J. chem. Phys. **2**, 143 (1934).
17. I. W. Beams, E. G. Pickels und A. I. Weed, Science **78**, 338 (1933).
18. I. W. Beams und E. G. Pickels, Rev. Sci. Instr. **6**, 299 (1935).
19. I. Biscoe, E. G. Pickels und R. Wyckoff, J. exper. Med. **64**, 29 (1936).
20. I. H. Bauer und E. G. Pickels, J. exper. Med. **64**, 503 (1936).
21. I. H. Bauer und E. G. Pickels, J. exper. Med. **65**, 565 (1937).
22. E. G. Pickels, Rev. Sci. Instr. **9**, 358 (1938).
23. I. A. Chills und A. E. Severinghaus, J. exper. Med. **68**, 1 (1938).
24. L. G. Hoxton und I. W. Beams, Physic. Rev. **51**, 690 (1937).
25. I. W. Beams und L. B. Snoddy, Science **85**, 185 (1937).
26. I. W. Beams und F. W. Link, Rev. Sci. Instr. **8**, 160 (1937).
27. I. W. Beams und C. Skarstrom, Physic. Rev. **56**, 266 (1939).
28. F. C. Armistead und J. W. Beams, Physic. Rev. **57**, 359 (1940).
29. R. F. Humphreys, Physic. Rev. **56**, 684 (1939).
30. O. Lamm, Z. physik. Chem. Abt. A **138**, 313 (1928); Abt. A **143**, 177 (1929).
31. I. St. Philpot, Nature **141**, 283 (1938).
32. H. Svensson, Kolloid-Z. **87**, 181 (1939).
33. L. G. Longsworth, J. Amer. chem. Soc. **61**, 529 (1939).

Referate.

I. Grenzschichtforschung

(Physik und Chemie der Grenzschichten, Kapillarität, Adsorption, heterogene Katalyse usw).

Schwab, G.-M., und B. Karkalos-Piräus, **Über die Leitfähigkeit adsorbierender Kohle.** (Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **47**, 345, 1941.)

Die Zunahme der Leitfähigkeit bei der Adsorption z. B. von Br_2-Dampf wird gedeutet durch eine reversible Zunahme des Volums und Abnahme des Elastizitätsmoduls der Kohle bei der Gasadsorption. Es läßt sich ein Gaswarngerät darauf begründen. R. E. Lg.

II. Film- und Fadenforschung

(einschl. lamellar- und fibrillardisperser Systeme.)

Astbury, W. T., und S. Dickinson, **Röntgenstrahluntersuchung der Molekularstruktur des Myosins.** (Proc. Roy. Soc. [London] B. **129**, 307, 1940.)

In Filmen, die durch mehrschichtiges Auftragen von Myosinlösung auf warme Glasplatten hergestellt sind, sind die Fäden parallel zur Oberfläche gelagert, ohne eine weitere Ordnung zu zeigen. Die Ähnlichkeit mit dem Keratin ist groß, ebenso beim Dehnen, wobei die β-Form etwa doppelt so lang wird wie die ursprüngliche α-Form. Zur Superkontraktion durch heißes Wasser oder kaltes verdünntes Alkali ist beim Myosin die beim Keratin notwendige Dehnung nicht nötig. Faltung der Polypeptidketten ist ihre Ursache. Vielleicht beruht hierauf die Muskelkontraktion. R. E. Lg.

IV. Methoden, Apparate und Analyse.

Erdheim, E.-Nagybánya, Ungarn, **Eine Bemerkung zur Reaktion von Bleichtonen und Bleicherden mit Sudanrot.** (Angew. Chem. **54**, 218, 1941.)

Bisher fehlte ein praktisch anwendbares Verfahren, einen zur Herstellung von hochaktiven Bleicherden geeigneten Ton von ungeeignetem zu unterscheiden. Vielleicht konnte das von Carlsohn und G. Müller (1938) gefundene verschiedene Verhalten der Tonarten gegenüber Sudanrot B hierfür einen Weg weisen. Tatsächlich nahmen geeignete Tone beim Schütteln mit einer Lösung von Sudanrot z. B. in einer Mischung von Paraffinöl und Leichtbenzin eine rotviolette Färbung an, während die ungeeigneten nur hellrot wurden. Aktivierung mit HCl machte die Anfärbung der ersten tiefblau, die mit H_2SO_4 grünlichblau. Aber einige der Tone fügten sich nicht dieser Regel, vermutlich wegen einer besonderen Struktur. Das Verfahren kann also zu Trugschlüssen führen. R. E. Lg.

Trappe, W.-Berlin, Patholog. Inst., Charité, **Die Trennung von biologischen Fettstoffen aus ihren natürlichen Gemischen durch Anwendung von Adsorptionssäulen, III.** (Biochem. Z. **307**, 97, 1941.)

Die Versuchsergebnisse der II. Mitteilung (Biochem. Z. **306**, 316, 1940) werden ergänzt: Die Isolierung der „Kohlenwasserstofffraktionen" aus Lipoidextrakten mit Hilfe von Petroläther läßt sich auch mit kleineren Adsorptionssäulen erreichen, wenn die Adsorptionskraft der benutzten Fasertonerde nach Brockmann (Merck) durch längeres Erhitzen auf 125° bis zu einem konstanten Optimum gesteigert wird. Durch eine derartige Vorbehandlung kommt

man auch bei cholesterinreichen Lipoidgemischen mit 50 Gewichtsteilen Adsorbens für 1 Gewichtsteil Fettstoff aus. Um das Auftreten von Rissen in der Adsorptionssäule durch Verdunstung von Petroläther zu vermeiden, wird empfohlen, die Säule durch eine Schicht aus $BaSO_4$, dem etwas Kieselgur beigemischt ist, oben abzuschließen. Bei Verwendung von Chloroform gelingt es, säure- und phosphorfreie Lipoidfraktionen zu isolieren, da die Fettsäuren und Phosphatide gemeinsam von Al_2O_3 adsorbiert werden.

Von den untersuchten „Erden": Frankonit KL und Frankonit S (Pfirschinger, Kitzingen a. M.), Floridin XXF und Floridin XS (H. Bensmann, Bremen), Bleicherde (Merck), Kaolin (Schering), Bolus alba (Erba, Mailand) erweist sich besonders Frankonit KL zur Chromatographie der Lipoide geeignet. Es ist jedoch zu beachten, daß dieses Adsorbens infolge einer Behandlung mit HCl bei der Herstellung Cholesterin und Cholesterinester katalytisch verändert, wobei sich neben anderen Steroiden Cholestadiene bilden. Durch Vorbehandeln mit Ammoniak verliert das Adsorbens diese Fähigkeit, so daß es dann ebenfalls zur Isolierung des in der II. Mitteilung beschriebenen Steroids der Kohlenwasserstofffraktion benutzt werden kann. Hierbei muß allerdings infolge der größeren Adsorptionsfähigkeit des mit NH_3 vorbehandelten Frankonit KL, der vor Gebrauch zweckmäßigerweise mit Azeton entfettet und bei 120° getrocknet wird, nicht wie bei Al_2O_3 nach Brockmann mit Petroläther, sondern mit dem stärker lösenden Tetrachlorkohlenstoff eluiert werden. Als besonders vorteilhaft für die Gewinnung von Kohlenwasserstoff und Cholesterin aus größeren Fettmengen oder die Abscheidung unbekannter unverseifbarer Lipoidanteile erweist es sich, den Lipoidextrakt vor der Chromatographie zu verseifen. In diesem Falle ist die Verwendung von Adsorptionssäulen aus Al_2O_3 (Brockmann) und in zweiter Linie auch die von durch Erhitzen aktivierter Kieselsäure (Schering) sehr zweckmäßig. Sch.

Ujsághy, P.-Pécs, **Einfache Methode zur quantitativen Bestimmung aller Eiweißfraktionen und des Gesamteiweißgehaltes im normalen und pathologischen Liquor.** (Biochem. Z. **307**, 264, 1941.)

Zur Bestimmung des Gesamteiweißes wie der verschiedenen Eiweißfraktionen im Liquor wird eine stufenphotometrische Methode unter Verwendung des Zeiss-Pulfrich-Photometers ausgearbeitet.

Den Gesamteiweißgehalt bestimmt man in 1 ccm klarem Liquor, der mit 3 ccm einer aus 2 Teilen warm gesättigter neutraler Ammonsulfatlösung und 1 Teil 0,4 n Salzsäurelösung bestehenden Lösung versetzt wird, während man zur Bestimmung des Fibrinogengehaltes zu 2 ccm klarem Liquor 1,08 ccm, zur Bestimmung von Euglobulin + Fibrinogen zur gleichen Menge 1,32 ccm und zur Bestimmung von Gesamtglobulin + Fibrinogen zu ebenfalls 2 ccm Liquor 2 ccm gesättigte Ammonsulfatlösung zufügt. Nach 15 Minuten langem Stehen werden die Extinktionen mit Filter S_{50} bei 10 mm Schichtdicke gemessen und der Eiweißgehalt nach Abzug der Leerextinktionen mittels Eichkurve ermittelt. Der Albumingehalt wird aus den gefundenen Werten für Gesamteiweiß- (Gesamtglobulin + Fibrinogen), der Gehalt an Gesamtglobulinen aus denen für Pseudoglobulin + Euglobulin, der Pseudoglobulingehalt aus denen für (Gesamtglobulin + Fibrinogen) — (Euglobulin + Fibrinogen) durch Abzug des für sich bestimmten Fibrinogengehaltes errechnet. Sch.

V. Mineralogie und Agrikulturchemie.

Scheffer, F., und P. Schachtschabel-Jena, **Die Bestimmung der Sorptionskapazität der organischen Substanz im Boden.** (Z. Pflanzenernährg. Düng. Bodenkunde **22**, **23**, 643, 1940.)

Da weder die Stoffgruppenanalyse noch die Bestimmung des Zersetzungsgrades eine einwandfreie Charakterisierung der Humusform gestattet, ist eine stärkere kolloidchemische Einstellung notwendig. Sie kann sich an Wiegner anschließen, obgleich dieser sich vorwiegend mit anorganischen Umtauschkörpern beschäftigt hat.

Es ergibt sich, daß das Sorptionsvermögen des Humus verschiedener Böden nicht allein abhängig ist von den in Azetylbromid unlöslichen Huminstoffen (Dauerhumus), sondern daß auch biologisch leichter zersetzbare organische Stoffe des Nährhumus daran nicht unwesentlich beteiligt sind. R. E. Lg.

Schachtschabel, P.-Jena, **Die Bindung der Kationen und die Bestimmung der Sorptionsträger des Bodens.** (Z. Pflanzenernähr. Düng. Bodenkunde **23**, 1, 1941.)

Es ist nicht richtig, die austauschbaren Kationen so scharf von den nichtaustauschbaren zu trennen, wie es gewöhnlich geschieht. Viele treten nur deshalb nicht heraus, weil sie im Inneren des Kristallgitters sitzen. Deshalb kann durch Mahlen des Glimmers, Feldspats und anderer Mineralien eine starke Zunahme des austauschbaren K und Mg auftreten.

Die Kationen sind nicht gleichmäßig auf die Huminsäuren und Tonmineralien verteilt. Deshalb ist es nicht berechtigt, die recht einheitlichen Austauschreaktionen, die man am Permutit als Modell gewonnen hatte, auf den Boden zu übertragen.

Wiegner hatte aus Versuchen am NH_4-Permutit geschlossen, daß die Ionen im Sinne der Hofmeister-Reihen umtauschen. Seine Hydratationstheorie besagt, daß die Ionen um so leichter eintauschen, je geringer sie hydratisiert sind. Die stärker hydratisierten zweiwertigen Kationen werden aber nicht schwieriger eingetauscht. Auch die Einordnung der stark hydratisierten H-Ionen in die Sorptionsreihen macht Schwierigkeiten. Es fehlt aber noch eine bessere Deutung. Von großer Bedeutung erweist sich die Struktur des Umtauschkörpers und die Art der Bindung, ob sich z. B. unlösliche Verbindungen zwischen den einwirkenden Kationen und den Ionen der Innenschicht der Doppelschichten (OH- und O-Ionen) bilden können oder nicht.

Es wird hier erstmalig der Sorptionsanteil bestimmt, der dem im Boden so häufig vorkommenden Glimmer zukommt. Seine wichtigste Tätigkeit entfaltet er als Träger von K-, NH_4- und H-Ionen. „Das Pufferungsvermögen des Glimmers übertrifft alle organischen und anorganischen Bodenkolloide."

Für die Bestimmung des Anteils der verschiedenen Kolloide an der Gesamtsorption des Bodens hatte Schachtschabel früher eine Lösung von Ca-NH_4-Azetat vorgeschlagen. Sie ist aber bei Böden mit einem Gehalt an $CaCO_3$ und $CaSO_4$ nicht brauchbar. Viel geeigneter ist die neue Mischung von gleichen Teilen $BaCl_2$ und $MgCl_2$. R. E. Lg.

Dreyer, R. M., **Das Problem der Farbunterschiede beim Zinnober.** (Amer. Mineralogist **26**, 195, 1941.)

Die Frage wird hier noch nicht beantwortet, da weder die Kristallitgröße noch die Kristallstruktur oder Verunreinigungen dafür verantwortlich gemacht werden können, daß eine Farbreihe von Orange bis zum dunkeln Purpur auftreten kann. [Betreffend Farbe der Schwermetallsulfide, auch Abhängigkeit von Teilchengröße, Modifikation und der bei Polymerisation eintretenden Elektronendeformation, vgl. F. Ephraim, Anorg. Chem., 4. Aufl., 441ff.] R. E. Lg.

Bernauer, F.-Charlottenburg, T. H., **Die Glaslava von Lipari.** (Natur u. Volk **71**, 373, 1941.)

Der Gehalt an 74 Proz. SiO_2 gab dieser Lava eine hohe Zähflüssigkeit. Beim langsamen Fluß war sie wie Pech sehr plastisch. Ruckartige Bewegungen brachten aber wie beim auf den Boden geworfenen Pech ein Platzen. In der Ruhe konnten die Risse wieder verheilen.

Im erkalteten Obsidian brauchten die Entglasungen geologische Zeiten. Risse, Gasblasen und Fremdeinschlüsse befördern sie. Weit fortgeschritten ist diese Entglasung in den deutschen Quarzporphyren, die teilweise aus Obisdian hervorgegangen sind. R. E. Lg.

Schwab, G.-U., und E. Schwab-Agallidis-München, **Sichtbarmachung einer Gitterumklappung.** (Naturwiss. **29**, 134, 1941.)

Der trikline Kristall von $K_2Cr_2O_7$ geht beim Erhitzen auf 236,8° C plötzlich in mehrere monokline Kristalle über. Beim Abkühlen ist wieder Neigung zum Zusammentritt zur ursprünglichen Form vorhanden. Wahrscheinlich gleiten dabei ganze Gitterebenen. R. E. Lg.

VI. Biochemie und Medizin.

Knüchel, F.-Bonn, Physiol. Inst., **Der Einfluß von Chloroform auf Serumkolloide als Grundlage einer Serumreaktion.** (Z. ges. exp. Med. **108**, 440, 1940.)

Bei der Extraktion von Serum oder Plasma mit fettlösenden Mitteln wie Chloroform tritt eine Trübung auf, deren Stärke sehr schwankt. Es wurde zuerst vermutet, daß es sich um eine Emulgierung des Chloroforms im Serum handele. Dann wären diagnostisch wichtige Auskünfte über den Gehalt des Serums an oberflächenaktiven Stoffen zu erwarten gewesen. Aber diese Deutung konnte nicht aufrechterhalten werden. An ihre Stelle tritt die Teilchenvergröberung von Komplexen aus Globulinen und Cholesterin. Es werden Beziehungen zur Immunitätslage gesucht. [In einem einleitenden Satz heißt es, daß der Trübungsgrad stark abhängig ist von „der Gründlichkeit, mit der das Extraktionsmittel mit dem Serum in Berührung gebracht wird". — Das deckt sich mit den Beobachtungen über die Ausätherung des Cholesterins von P. Happel, R. E. Liesegang und O. Mastbaum, Z. ges. exp. Med. **62**, 688, 1928.] R. E. Lg.

Born, H. J., A. Lang, C. Schramm und K. G. Zimmer-Dahlem, **Versuche zur Markierung von Tabakmosaikvirus mit Radiophosphor.** (Naturwiss. **29**, 222, 1941.)

Das isolierte Virus adsorbiert bei tagelanger Behandlung mit radiophosphorhaltiger Natriumphosphatlösung nur etwas Radiophosphor, baut ihn aber nicht in sein Protein ein. Letzteres erfolgt jedoch, wenn man viruskranke Pflanzen auf Nährboden züchtet, der solche Verbindung enthält. R. E. Lg.

Caspersson, T., und B. Thorell-Stockholm, **Die Lokalisation der Adenylnukleotide in der quergestreiften Muskelfaser.** (Naturwiss. **29**, 363, 1941.)

Die Ultraviolettspektroskopie ergibt: Deren Gehalt ist in den isotropen Bändern hoch, in den anisotropen niedrig. Der Eiweißgehalt ist in beiden fast gleich hoch. Adenylsäure und Adenosintriphosphorsäure, d. h. Stoffe, welche die Unterlage eines der primären exothermischen Prozesse bei der Muskelkontraktion darstellen, sind demnach hauptsächlich in Segmenten lokalisiert, die mit den längsverlaufende Myosinketten enthaltenden Segmenten (den eigentlichen Orten der Kontraktion) regelmäßig abwechseln. R. E. Lg.

Himmelmann, W.-Marburg, **Über die Wirkung des Harnstoffs auf das Aktionspotential der Netzhaut.** (Z. Biol. **100**, 241, 1940.)

Die Wirkung auf die isolierte Froschnetzhaut wird in Zusammenhang zu bringen versucht mit der permeabilitätssteigernden Wirkung des Harnstoffs. R. E. Lg.

Nigglesworth, V. B., **Permeabilität der Insektenhaut.** (Nature [London] **147**, 116, 1941.)

Bestätigung des Befundes von Hurst (1940), daß durch die Zugabe von apolaren Verbindungen niederer DEK das Durchdringen von schwach dissoziierenden Verbindungen hoher DEK durch die Oberhaut der Insekten gefördert wird. R. E. Lg.

Richardson, A. P., und J. R. Dillon-San Franzisko, **Kongorot. Giftigkeit und Systemwirkungen.** (Amer. J. med. Sci. **198**, 73, 1939.)

Die Lösung in 5proz. Dextroselösung ist unbegrenzt haltbar und deshalb der Lösung in physiologischer NaCl-Lösung vorzuziehen. Denn bei letzterer bewirkt der Aussalzeffekt nur eine Haltbarkeit von 12 bis 24 Stunden. Die zuweilen vorgeschriebene Lösung in destilliertem Wasser ist für die Diagnose oder Therapie wegen ihrer Hypotonie zu verwerfen.

Die Lösung in Dextrose ist weniger toxisch als die in NaCl. — Toxische Dosen bringen allgemeine Depression, dann Kollaps. Bei Meerschweinchen, Ratten, Kaninchen und Katzen schwankt die tödliche intravenöse Gabe zwischen 150 und 250 mg je kg Körpergewicht. Die üblichen diagnostischen und therapeutischen Dosen sind viel niedriger. R. E. Lg.

Richardson, A. P., **Kongorot. Hämolytische Wirkung.** (Amer. J. med. Sci. **198**, 87, 1939.)

In der Konzentration 1:1000 Schutz der menschlichen Erythrozyten gegen Hämolyse durch hypotonische Salzlösungen, hypertonischen Harnstoff und Natriumtaurocholat in Salzlösung und Saponin in Dextrose oder Salzlösung. Steigerung der Hämolyse dagegen bei Gaben von Kongorot in hypotonischer Dextroselösung sowie Harnstoff in wässeriger Lösung.

Erst größere Dosen hemmen die Koagulation des Blutes. — Ob alle Befunde beim gesunden Tier auf das kranke übertragen werden können, ist noch nicht entschieden. R. E. Lg.

Haubrich, R., **Über die Retraktion des Blutkuchens in Paraffin- und Glasgefäßen.** (Pflügers Arch. ges. Physiol. Menschen Tiere **244**, 439, 1941.)

Die verminderte Retraktion im Paraffin ist zurückzuführen auf die verzögerte Gerinnung. Be-

fördert man letztere, so ist die Retraktion im Paraffin noch größer als im Glas. Eine gewisse Maschenweite des Fibrinnetzes befördert die Synärese. Die Maschenweite scheint von der Gerinnungszeit beeinflußt zu sein. R. E. Lg.

Haubrich, R.-Bonn, **Über den Einfluß der Hämolyse auf Blutgerinnung und Retraktion.** (Pflügers Arch. ges. Physiol. Menschen Tiere **244**, 451, 1941.)

Kleine Mengen fördern die Blutgerinnung und die Retraktion des Blutkuchens. Große Mengen wirken umgekehrt. Durch kleine Saponinmengen oder hypotonische NaCl-Lösungen herbeigeführte Hämolyse fördert die Retraktion. Das ausgetretene Hämoglobin ist unwirksam. Das Wirksame ist in katalytischen Vorgängen zu suchen, die verstärkt sind, weil die Oberfläche der Stromata sich vergrößerte. R. E. Lg.

Niklas, F.-Prag, **Beitrag zur Frage der Wirkung der Erdalkalisalze auf die Blutgerinnung.** (Klin. Wschr. **18**, 640, 1939.)

Bestätigung, daß Ca dabei vollkommen durch Sr ersetzt werden kann. Mg und Ba sind nur dann wirksam, wenn eine unterschwellige Ca-Menge vorhanden ist. R. E. Lg.

Zinnitz, F.-München, **Die Beeinflussung der Cholinesterase des Blutserums durch Cholesterin.** (Naunyn-Schmiedeberg's Arch. exp. Pathol. Pharmakol. **194**, 440, 1940.)

Azetylcholin gehört zu den Potentialstoffen im Sinne von W. Straub (1907), d. h. es ist nur wirksam, wenn seine Konzentration innerhalb der zu beeinflussenden Zelle verschieden ist von der in der Umgebung. Wird Azetylcholin örtlich durch Cholinesterase abgebaut, so kann dadurch dieses Konzentrationsgefälle und damit die Wirksamkeit des Azetylcholins verändert werden. In diese Vorgänge kann Cholesterin stark eingreifen, weil es die Wirksamkeit des Fermentes hemmt. Frühere Versuche am Frosch, welche diese Deutung stützten, werden hier durch solche an Warmblütern ergänzt. R. E. Lg.

Höber, R., und P. M. Briscoe-Woolley-Philadelphia, **Umstände, welche die selektive Sekretion von Farbstoffen durch die isolierte Froschniere beeinflussen.** (J. cellular comparat. Physiol. **15**, 35, 1940.)

Einige werden nicht ausgeschieden. Die Teilchengröße ist hierbei natürlich von Bedeutung. Wenn Azo- oder Diazofarbstoffe im Harn in konzentrierterer Form erscheinen als in der injizierten Lösung, so wird das hier als Sekretion bezeichnet [weil der Wasserverlust durch die Rückresorption nicht in Rechnung gesetzt wird]. Es wird vermutet, daß sich zuerst eine Langmuir-Orientierung der Farbstoffmoleküle an der Zellgrenzfläche bildet, wobei der organophile Teil des Moleküls in der Zelloberfläche, der hydrophile Teil in der umgebenden Flüssigkeit steckt. Das sei der Anfang des Sekretionsaktes. [Weshalb diese adsorbierten, also die Grenzfläche bevorzugenden Moleküle diese verlassen, wird nicht erläutert.] R. E. Lg.

Wollman, E., und E. Wollman, **Wärmeempfindlichkeit und Größe der Bakteriophagen.** (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **211**, 270, 1940.)

Wie bei den Eiweißen die Koagulationstemperatur mit ihrem Molekulargewicht ansteigt, so steigt auch bei den Bakteriophagen der Wärmewiderstand mit ihrer Größe. R. E. Lg.

Maschmann, E.-Frankfurt a. M., **Über Bakterienproteasen. XVI.** (Biochem. Z. **307**, 1, 1940.)

In früheren Arbeiten wurde gezeigt, daß die Dipeptidasen obligater anaerober Bakterien nicht einheitlich zusammengesetzt sind, sondern aus verschiedenen Apoenzymen bestehen, die zunächst in einer unwirksamen Dehydroform vorliegen. Erst durch eine meßbar verfolgbare Einwirkung von Zystein werden die aktiven Apoenzyme gebildet, die nun durch Bindung zweiwertigen Eisens als Koferment in das vollaktive Holoenzym übergehen können.

Auch die in keimfreien Bouillonkulturen der Anaerobier vorhandenen Aminopolypeptidasen sind ohne Zystein und Ferrosulfat zunächst wirkungslos; sie erfahren aber durch Zusatz beider Substanzen eine volle Aktivierung, wozu weder Zystein noch Eisen II-Salz allein imstande sind. Eisen kann wiederum weitgehend durch Mangan ersetzt werden. Das Wirkungsvermögen ist bei allen Anaerobiern gegenüber Leuzylglyzyl-glyzin (LGG) stärker als gegenüber Alanylglyzyl-glyzin (AGG), während es gegenüber Di-glyzylglyzin (DGG) meist nur sehr schwach ausgebildet ist. Wie am Beispiel der Typen A—D des B. botulismus gezeigt werden kann, erreichen die an die Kulturflüssigkeit abgegebenen Aminopolypeptidasen zusammen mit den Proteinasen nach zweitägigem Bebrüten ein Maximum an Wirksamkeit, das nach dieser Zeit steiler abfällt als das der Proteinasen und im Gegensatz zu dem der letzteren vom 5. bis 7. Tag wieder zunimmt.

Reinigungsversuche werden für das Beispiel der Histolytikus- und der Botulismus-Aminopolypeptidasen angeführt. Durch Dialyse gegen schwach alkalisches Wasser können die Aminopolypeptidasen zusammen mit den Dipeptidasen ohne Schädigung von Salzen und niedermolekularen organischen Bestandteilen befreit und gemeinsam durch das dreifache Volumen gesättigter Ammonsulfatlösung ausgefällt werden. Durch fraktionierte Fällung mit Ammonsulfat erhält man im Bereich der Halb- bis Zweidrittelsättigung ein gereinigtes Enzym, das praktisch frei von Dipeptidasen und Proteinasen ist und nur GGG spaltet. Dieses Ergebnis beweist, daß die Aminopolypeptidasen der Anaerobier aus mehreren substratspezifischen Enzymen (Apoenzymen) bestehen. Aus der an sich proteinasenfreien Kulturflüssigkeit des B. botulismus D läßt sich eine nur GGG spaltende Aminopolypeptidase ebenfalls durch fraktionierte Fällung mit Ammonsulfat, und zwar in diesem Falle durch 50proz. Sättigung, abscheiden. Durch eiskalten Methylalkohol läßt sich zwar eine Trennung der Anaerobiase von den verschiedenen Di- und Aminopolypeptidasen durchführen, worauf die Proteinase die früher beobachtete Wirkungssteigerung durch Ferrosulfat und Zystein nicht mehr zeigt, eine quantitative Trennung der Peptidasen gelingt jedoch auf diesem Wege nicht.

Während für die verschiedenen Dipeptidasen der Anaerobier ein Wirkungsoptimum bei p_H 7,8—8,0 gefunden wurde, liegt dieses für die LGG, AGG und GGG spaltenden Aminopolypeptidasen des B. histolyticus und B. botulismus zwischen p_H 8,2 und 8,6.

Die verschiedenen Aminopolypeptidasen unterscheiden sich je nach der Herkunft durch die Dauer der Aktivierung nach Zusatz von Zystein-Eisen. Das nur GGG spaltende Histolytikuspräparat ist sofort vollaktiv, während andere Di- und Polypeptidasenpräparate eine zwischen 5 Minuten und 3 Stunden liegende Aktivierungsdauer benötigen. Das GGG-

Apoenzym wird bei Vorbehandlung mit Zystein ohne Eisen in wenigen Minuten zerstört, so daß es auch nach späterem Eisen II-salzzusatz nicht mehr GGG angreifen kann. Im Gegensatz hierzu wird das Trägerprotein der LGG-Peptidase durch alleinige Zysteinvorbehandlung in seiner Wirksamkeit verbessert. Dieses gegensätzliche Verhalten der beiden Apoenzyme verdient besonderes Interesse, weil es beweist, daß für die Spaltung von LGG und GGG zwei verschiedene Fermente nötig sind, die jedoch dasselbe Co-Enzym enthalten. Als solches kann wie bei den Peptidasen, so auch bei den Aminopolypeptidasen außer Eisen auch zweiwertiges Mangan wirken. Der Ersatz des Eisens durch Mangan ergibt jedoch ein um 10 bis 20 Proz. vermindertes Spaltungsvermögen. Nickel, Kobalt, Zink und Magnesium sind unwirksam. Zur vollen Aktivierung reiner Aminopolypeptidasen erweist sich eine Konzentration von *m*-50000 Eisen als gerade ausreichend, während mit *m*-200000 Eisen noch eine 40—50proz. Wirksamkeit erzielt wird. Versuche mit Mangan, in dessen Gegenwart Zystein weniger autoxydabel ist als mit Eisen, ergeben, daß die Zysteinkonzentration bei voller Wirksamkeit nicht unter *m*-500 liegen darf.

HCN hemmt die mit Eisen-Zystein vorbehandelten Aminopolypeptidasen reversibel, H_2S infolge Fällung von Eisensulfid dagegen irreversibel. Das Verhalten gegenüber Karbonylreagenzien wie Hydrazin, Phenylhydrazin, Hydroxylamin und Semikarbazid zeigt, daß wie bei den Dipeptidasen auch bei den Anaero-aminopolypeptidasen keine Aldehyd- oder Ketogruppe an der Spaltung wesentlich beteiligt sein kann. Sch.

Bayerle, H., und G. Borger-München, Pathol. Inst., **Zur Frage des Vorkommens von d-Peptidasen. IV.** (Biochem. Z. **307**, 160, 1941.)

An Stelle der in früheren Veröffentlichungen (Biochem. Z. **304**, 259, 1940; Z. Krebsforschg **50**, 220, 1940; Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **264**, 189, 1940) benutzten Titrationsmethode wird die Einwirkung von d-Peptidasen aus Karzinom- und Nichtkarzinomseren auf d-Di- und d-Tripeptide diesmal mit Hilfe der NH_2-N-Bestimmungsmethode nach van Slyke verfolgt. Das Ergebnis entspricht weitgehend den früheren und inzwischen u. a. auch von E. und R. Abderhalden erhobenen Befunden, daß d-Leuzylglyzin weder von Seren Nichtkranker noch von solchen von Karzinomträgern gespalten wird. Dagegen wird entgegen den früheren Ergebnissen gefunden, daß das Tripeptid d-Leuzyl-glyzyl-glyzin gelegentlich von Karzinomseren, und zwar von 12 Fällen 5mal, gespalten wird. Die Reaktion ist aber für Karzinom nicht spezifisch, denn von 14 Normalseren haben 8 ebenfalls die Eigenschaft, das Tripeptid zu spalten. Somit scheint die von E. Waldschmidt-Leitz und K. Mayer (Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **262**, IV, 1939) geäußerte Ansicht, daß im Serum Geschwulstkranker Peptidasen mit abgewandelter sterischer Spezifität vorkommen, nicht zuzutreffen. Sch.

Bayerle, H., G. Borger und F. H. Podloucky, Pathologisches Inst. München, **Zur Frage des Vorkommens von d-Peptidasen. V.** (Biochem. Z. **307**, 341, 1941.)

Aus Versuchen mit Brown-Pearce-Kaninchen geht hervor, daß nur in sehr seltenen Fällen eine Spaltung des d-Tripeptids d-Leuzyl-glyzyl-glyzin durch das zu verschiedenen Stadien der Tumorentwicklung entnommene Serum mit Hilfe der Titrationsmethode von Willstätter-Waldschmidt-Leitz oder der Amino-N-Bestimmungsmethode von van Slyke nachgewiesen werden kann. Es kann daher kein Zusammenhang zwischen d-Peptidspaltung und Tumorwachstum bestehen. Auch auf Injektion von d-Peptiden hin tritt keine, das d-Tripeptid spaltende Peptidase in Erscheinung. Ebenso läßt sich durch Injektion von d, l-Leuzylglyzin keine Erhöhung der normalen Serumspaltung von d, l-Leuzyl-glyzin erzielen, wie auch das Wachstum bzw. die Malignität der Tumoren auf diese Weise nicht zu beeinflussen ist. Sch.

Weitnauer, H., W. Grüning und E. Wöhlisch-Würzburg, **Blutgerinnung und Kochsalzkonzentration.** (Biochem. Z. **307**, 325, 1941.)

Durch Dialyse auf 0,1 Proz. NaCl eingestelltes Rinderoxalatplasma zeigt bei nachträglicher stufenweiser Erhöhung des NaCl-Gehaltes bis zu 1,8 Proz. auf Zusatz von Kalziumchlorid ein Gerinnungsoptimum bei 0,5 Proz. NaCl, das von der Ca-Ionenkonzentration nicht beeinflußt wird. Im Gegensatz hierzu nimmt die Gerinnungszeit eines aus isoliertem Pferdefibrinogen und Thrombin bestehenden Systems mit steigendem NaCl-Gehalt zu. Der bei der Gerinnung des Gesamtplasmas beobachtete optimale NaCl-Effekt kann daher nur durch eine Beeinflussung der I. Phase der Gerinnung zustande kommen, wobei mit der Möglichkeit zu rechnen ist, daß die Bildung des Thrombins durch eine optimale NaCl-Konzentration begünstigt wird (vgl. Herzfeld und Klinger, Biochem. Z. **71**, 391, 1915). Sch.

Schneider, F., und E. Graef-Dresden, **Zur Kenntnis der Peptidasen. I.** (Biochem. Z. **307**, 249, 1941.)

Die durch Ammonsulfatfällung aus Trockenhefe isolierte Aminopolypeptidase (vgl. Grassmann, Volmer und Windbichler, Biochem. Z. **298**, 8, 1938) erlangt in Gegenwart von Hefekochsaft und von einwertigen Ionen, wie Cl′, Br′, J′, SCN′, NO_3′ die Fähigkeit, d, l-Leuzyl-glyzin, das ohne die Zusätze nicht nennenswert angegriffen wird, zu spalten. Diese eigenartige Komplettierung der Aminopolypeptidase zur Dipeptidase durch Elektrolyte tritt am stärksten bei zugefügtem Cl′ und Br′ in Erscheinung, wobei bei 0,02 normaler Salzkonzentration die größte Wirksamkeit erreicht wird, die jedoch durch Hefekochsaft noch mehr als additiv gesteigert werden kann. Hieraus geht hervor, daß der aktivierende Bestandteil des Hefekochsaftes kein einwertiges Anion sein kann. Aminosäuren verhalten sich im allgemeinen indifferent gegenüber der durch KCl „synthetisierten" Dipeptidase, nur das Histidin zeichnet sich durch einen stark hemmenden Einfluß aus. Im Vergleich zu den „normalen", nach Grassmann und Klenk (Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **186**, 26, 1929) aus Hefe hergestellten, wie auch zu den aus der Niere oder Darmschleimhaut gewonnenen Dipeptidasen verhält sich das aus Aminopolypeptidase + KCl + Kochsaft „synthetisierte" Ferment umgekehrt, indem es Leuzyl-Glyzin erheblich rascher spaltet als Alanyl-glyzin. Ferner unterscheidet sich das „synthetisierte" Ferment vom „normalen" dadurch, daß die Umsetzung sowohl von Leuzyl-glyzin wie von Alanyl-glyzin nicht den üblichen gradlinigen Verlauf nimmt, sondern bereits im Anfangsstadium der Spaltung eine stark gekrümmte Kurve ergibt. Die sich hieraus ergebende geringere Substrataffinität für die aus Aminopolypeptidase gewonnene Dipeptidase wird auch durch

Versuche mit einem Zusatz von Leuzin bestätigt, das die Spaltung des Leuzyl-glyzins durch die „synthetisierte" Dipeptidase im Gegensatz zu der des „normalen" Fermentes stark hemmt. Ähnliche Eigenschaften wurden bereits bei den in der Literatur als „Leuzylpeptidasen" bezeichneten Enzymen angetroffen. Gegenüber H_2S und Zystein verhalten sich „normale" und „synthetisierte" Dipeptidase quantitativ gleichartig, indem sie von beiden Enzymgiften, wenn auch nicht in gleichem Ausmaße, gehemmt werden. Sch.

Schneider, F.-Dresden, **Zur Kenntnis der Peptidasen. II.** (Biochem. Z. **307**, 414, 1941.)

Durch Versetzen mit gleichem Volumen Azeton, das über $KMnO_4$ destilliert wurde, lassen sich in der Kälte aus dialysierten Aminopolypeptidaselösungen (dargestellt nach Grassmann, Emden und Schneller, Biochem. Z. **271**, 217, 1934) wirksame Trockenpräparate der Tripeptidase herstellen, die d, l-Leuzylglyzin nur in Gegenwart von einwertigen Anionen spalten. Die durch Chlorionen maximal aktivierte Dipeptidase wird aber erst durch Zugabe von Hefekochsaft oder einem durch Alkoholfällung aus dem Kochextrakt gewonnenen Trockenpräparat (mit 30 Proz. chloridhaltiger Asche) zum vollaktiven Ferment komplettiert. Es wird nun die Beobachtung gemacht, daß die durch Chloridzusatz allein erreichbare Aktivierung bei verschiedenen Aminopolypeptidasepräparaten nicht immer gleichmäßig ausfällt, was höchstwahrscheinlich auf einen wechselnden Gehalt der Präparate an dem gleichfalls aktivierenden Kochsaftfaktor zurückzuführen ist. Unter dieser Annahme ergibt sich, daß nur der gleichzeitig aus dem Fermentkolloid (Po), dem Kochsaftfaktor (X) und einem einwertigen Anion (Cl) bestehende Komplex PoXCl enzymatisch wirksam ist. Dieser kann in folgender Weise dissoziieren:

1. $PoXCl = PoX + Cl'$. 2. $PoX = Po + X$.

Die gefundene Abhängigkeit der Leuzyl-glyzyl-spaltung von der Chlorid- und Hefekochsaftkonzentration spricht dafür, daß die Dipeptidaseaktivität durch die vorhandenen PoXCl-Mengen und diese durch die Größe der Dissoziationskonstanten der beiden obigen Gleichungen bestimmt wird.

Bei konstanter Po-Menge und hoher Kochsaftkonzentration kann experimentell bestätigt werden, daß für die dann vorliegende Verbindung PoX die Gleichung (2) keinen wesentlichen Einfluß auf das Gleichgewicht der Gleichung (1) ausübt und die beobachtete Spaltung weitgehend von der Dissoziationskonstante der Gleichung (1) abhängt. Für sie wird ein ungefährer Wert von 10^{-3} mol/Liter gefunden.

Ist dagegen die Kochsaftkonzentration niedrig, so gewinnt die Dissoziation von PoX nach Gleichung (2) einen überwiegenden Einfluß auf das Gleichgewicht der Gleichung (1) und zur Zurückdrängung des Zerfalles von PoXCl sind nun höhere Chloridkonzentrationen nötig. Die in einem Aminopolypeptidasepräparat vorhandene X-Konzentration kann annäherungsweise durch den Quotienten

$$\frac{V_{max} \text{ für Cl-Aktivierung}}{V_{max} \text{ für } (Cl_{max} + X_{max})\text{-Aktivierung}} = d$$

bestimmt werden, bei dem V_{max} den bei maximaler Aktivierung durch Cl' bzw. (Cl' + X) gefundenen Umsatz bedeutet. Die abgeleiteten Beziehungen werden durch die Versuchsergebnisse weitgehend bestätigt. So zeigt unter anderem auch der Befund, daß sich für das Aminopeptidasepräparat mit der kleinsten relativen X-Konzentration die größte und umgekehrt für das am meisten X enthaltende Präparat die kleinste Dissoziationskonstante für PoCl errechnen läßt, die gute Übereinstimmung zwischen Theorie und Praxis.

Das p_H-Optimum für die Verbindung PoCl liegt bei p_H 7, das für die PoClX-Dipeptidase ganz in der Nähe bei etwa p_H 7,1, woraus hervorgeht, daß der optimale p_H-Wert der „synthetischen" Dipeptidasen mit dem der Aminopolypeptidase nahezu zusammenfällt, während die „normale" Hefedipeptidase bei dem stärker alkalischen p_H von 7,8 optimal spaltet. Sch.

Schneider, F.-Dresden, **Zur Kenntnis der Peptidasen. III.** (Biochem. Z. **307**, 427, 1941.)

174 g Trockenhefe wurden 48 Stunden mit 520 ccm Wasser mazeriert und der Mazerationssaft nach dem Filtrieren mit gesättigtem Barytwasser bis zu einem $p_H = 8{,}0$ versetzt. Der ausgeschiedene Niederschlag wird mit wenig alkalischem Wasser von p_H 8 gewaschen und dann verworfen. Die überstehenden Lösungen werden mit Essigsäure auf p_H 7 eingestellt und nach möglichst starker Unterkühlung mit Azeton fraktioniert gefällt (Temperatur nicht über + 2 bis + 3°). Die Niederschläge werden abzentrifugiert und durch Behandlung mit Azeton und Äther getrocknet. Bei 40 Proz. Azeton fällt nur die Aminopolypeptidase aus, durch Erhöhung der Azetonkonzentration im Filtrat auf 50 Proz. wird eine Mischfraktion mit überwiegendem Gehalt an Dipeptidase, innerhalb der 50—100-Proz.-Fällungsgrenze jedoch nur die Dipeptidase ausgeschieden.

Die Isolierung einer von Aminopolypeptidase völlig befreiten Dipeptidase gelingt auch in der Weise, daß man 100 g Trockenhefe unter Rühren langsam in 250 ccm H_2O von 40° einträgt und 3 Stunden bei dieser Temperatur langsam verrührt. Sodann werden weitere 50 ccm H_2O zugegeben und durch halbstündiges Nachrühren eine dünnflüssige Lösung erzielt. Nach scharfem Abzentrifugieren wird der erhaltene Hefesaft mit gesättigtem Barytwasser auf p_H 7,8—8,0 gebracht, der entstandene voluminöse Niederschlag abzentrifugiert und in der Zentrifuge mit *m*/30 Phosphatpuffer gewaschen. Nach Einstellung auf p_H 7,0 mit Essigsäure werden die vereinten klaren Zentrifugate auf — 2° abgekühlt und mit dem halben Volumen auf — 10 bis — 15° abgekühltem Azeton versetzt, dem soviel alkoholische Kalilauge zugesetzt wird, daß in der Fällungslösung der p_H-Wert von 7,0 (Indikator: Bromthymolblau) erhalten bleibt. Die Ausfällung wird abgeschleudert und verworfen, die überstehende Flüssigkeit nochmals unter gleichen Bedingungen mit derselben Azetonmenge gefällt. Der nun erhaltene Niederschlag enthält die Dipeptidase. Er kann durch Azeton und Äther getrocknet werden und beträgt etwa 1,5—2 g bei 100 g Trockenhefe. Die Wirksamkeit entspricht einem Dipeptidasewert von 0,7 bis 1,2 (Dipeptidasewert = Dipeptidaseeinheiten pro 10 mg). Sch.

VII. Technische Kolloidforschung.

a) Aerosole, Staub, Entstaubung.

Gardner, L. U., **Untersuchung des Staubes der Luft in 17 Zementfabriken.** (J. ind. Hyg. Toxicol. **21**, 279, 1939.)

Dicht bei den Rohmühlen und Zerkleinerungsmaschinen kann der Staub 30 v. H. und sogar mehr freie SiO_2 enthalten. In einiger Entfernung wird er fast frei davon. Wegen seines Gehaltes an basischen Bestandteilen erzeugt der Zementstaub keine Silikose. R. E. Lg.

b) Metallurgie.

Houdremont, E., H. Bennek und H. Wentrup-Essen, **Über die interkristalline Korrosion des Flußeisens, ihre Erforschung und Bekämpfung.** (Techn. Mitt. Krupp. **3**, 111, 1940.)

Besondere Nitrate bewirken eine solche. Sie passivieren das Korn selbst, zur Passivierung der aktiveren Korngrenzen sind sie jedoch zu schwach. Mechanische Spannung wirkt steigernd, weil die Korngrenzen dadurch noch mehr aktiviert werden. — Es bestehen Beziehungen zur Alterung. R. E. Lg.

Erbnaher, O.-Dahlem, **Über verschiedene Arten von Löslichkeits-Lokalelementen.** (Korrosion Metallsch. **1941**, 5.)

Untersuchungen über die für Korrosionen besonders bedeutsamen physikalisch bedingten Lokalelemente. Es wird dafür gesorgt, daß sich in die hierbei zuweilen neubildende Metallschicht, die nur ein Atom dick zu sein braucht, Spuren eines zugesetzten radioaktiven Elementes einlegen. Die Wirkung des letzteren auf eine damit in Kontakt gebrachte Bromsilbergelatineschicht zeigt an, ob der Metallniederschlag homogen ist oder nicht.
R. E. Lg.

d) Photographie.

Bodenstein, W.-Berlin, **Die Entstehung des latenten Bildes und die Entwicklung desselben in der Photographie.** (S.-B. preuß. Akad. Wiss., Math.-nat. Kl. 12. Juni 1941.)

Ohne die Anwesenheit von Ag- oder Ag_2S-Vorkeimen würde die Energie eines Quants des sichtbaren Lichtes nicht ausreichen, um den Übergang des aus dem Br^- freigewordenen Elektrons auf ein Ag^+ zu ermöglichen. Die hierfür notwendige zusätzliche Energie wird frei, wenn das (im AgBr-Korn zuerst vagabundierende) Elektron ein dem Vorkeimen benachbartes Ag^+ trifft, und eine Anlagerung des Ag an das Gitter des Vorkeims erfolgen kann. — Auch für den Übergang eines Elektrons aus dem Entwickler auf das Ag^+ ist eine beim Einspringen ins Gitter des Keims entstehende zusätzliche Energie notwendig.

[Ref. fragte bei Bodenstein an wegen Einzelheiten über das Einspringen in das Gitter des Vorkeims. „Ist es so, daß dessen Gitter schon vorher einen „Zug" ausübte auf das Ag^+ des dicht benachbarten Ag^+Br^-? Dann wäre die Gitterstörungstheorie vereinigt mit der Vorkeimtheorie." — Bodenstein antwortete, daß er dieses noch nicht zum Ausdruck gebracht habe. „Aber etwas Ähnliches ist meine Darstellung immerhin."] R. E. Lg.

f) Gerberei.

Roddy, W. F., und F. O'Flakerty, **Anwendung der Mikroveraschung beim Chromgerbeverfahren.** (J. Amer. Leather Chem. Assoc. **35**, 488, 1940.)

Der Kalk ist bei der geäscherten Haut nicht in die Fasern eingedrungen, sondern er sitzt in den Zwischenräumen zwischen den Fasern. Dagegen verbindet sich das Chrom sowohl im Einbad- wie im Zweibadverfahren mit den Fasern. Allerdings ist deren Rand stärker chromhaltig als das Innere.
R. E. Lg.

Otto, G.-Ludwigshafen, **Über die Prüfung der Wasserdichtigkeit von Oberledern.** (Collegium **1941**, 158.)

Die Apparatur von Stather und Herfeld hat sich für dicke, feste Leder ausgezeichnet bewährt. Läßt man aber den Wasserdruck einseitig kontinuierlich ansteigen, so tritt bei weicheren und dünneren Ledern eine Deformation der Lederstruktur ein, ehe eine gleichmäßige Durchsetzung erfolgen konnte. Die deshalb gebaute neue Apparatur verhindert auch die übermäßige Dehnung um die Kanten der Einspannvorrichtung.

Gewöhnlich hat Leder mit hoher Luftdurchlässigkeit auch hohe Wasserdurchlässigkeit. In den wenigen Fällen, in denen ein wenig luftdurchlässiges Leder wenig wasserdicht ist, konnte angenommen werden, daß es diese Eigenschaft einem Gehalt an einem besonders wirksamen Netzmittel verdankte.
R. E. Lg.

q) Kunststoffe.

Cammerer, J. S.-Tutzing, **Die Beurteilung von Kälteschutzstoffen aus ihrer Struktur.** (Wärme- u. Kälte-Techn. **43**, 25, 1941.)

Bei den Korkaustauschstoffen ist das Wichtigste ihr Verhalten gegenüber flüssigem und dampfförmigem Wasser. Diese Prüfung erfordert aber mindestens zwei Monate. 18 Mikroaufnahmen von porenhaltigen Ersatzstoffen zeigen, daß man auch hieraus schon Andeutungen für ihre Eignung erhalten kann.
R. E. Lg.

Cammerer, J. S.-Tutzing, **Neue Korkaustauschstoffe für Kälteschutz.** (Holz, Roh-Werkst. **4**, 129, 1941.)

Mit Kunstharzen lassen sich Schaumplatten herstellen, die den besten Korkplatten praktisch kaum nachstehen. Aber der Preis ist noch zu hoch.
R. E. Lg.

Bücherbesprechungen.

Chemische Farblehre. Von Wilhelm Ostwald. (Die Farblehre, 4. Buch.) [Herausgegeben von E. Ristenpart.] 220 Seiten. (Leipzig 1939 [1941], Th. Martin.) Preis geb. RM 12.—.

Als viertes der fünf Bücher, in denen Wi. Ostwald die Farbenlehre seinerzeit hat geschlossen darstellen wollen, ist jetzt die Chemische Farbenlehre herausgegeben worden. Im Vorwort erklärt der Herausgeber E. Ristenpart, daß sich beim Ordnen des Nachlasses drei abgeschlossene Kapitel davon vorgefunden haben, ferner die Überschriften zu sieben weiteren Kapiteln. Zwei Kapitel sind aus anderen unveröffentlichten Aufsätzen Ostwalds gebildet worden. Von den 25 Kapiteln stammt daher nur ein kleiner Teil von Ostwald selbst, beim Rest hat der Herausgeber versucht, „die Darstellung möglichst im Sinne Wilhelm Ostwalds zu gestalten".

Nach dem Plane Ostwalds sollte dieses Buch wohl die chemischen Bedingungen schildern, die zur optischen Erscheinung „Farbe" führen, also vor allem den verschiedenen Färbemitteln, Farbstoffen und Farbtechniken gewidmet sein. Es enthält deshalb die Darstellung des Einflusses der chemischen Konstitution der Stoffe auf ihr farbiges Aussehen. Aber auch die physikalischen und physikalisch-chemischen Einflüsse, wie Teilchengröße und dergleichen sind abgehandelt. Die Mittel für die verschiedensten Tech-

niken, wie Druckfarben, keramische Farben, Textilfarben, Lichtfilter werden beschrieben, wobei allerdings oft eine lakonische Kürze obwaltet. Im Kapitel „Selbstleuchtende Gase" sind sogar die Gasentladungslampen aufgeführt, was aber dem Ref. wegen des rein physikalischen Charakters dieser „Farben" fehl am Platze erscheint. Einige Kapitel sind der Prüftechnik der Farbstoffe gewidmet. — Die Freunde der Ostwaldschen Farbenlehre werden die Ergänzung des Gesamtwerkes begrüßen können, die das Bild der Ostwaldschen Gedankenwelt abrunden hilft. Manfred Richter (Berlin).

Rohstoff-Fragen der deutschen Volksernährung. Eine Darstellung der ernährungswirtschaftlichen und ernährungswissenschaftlichen Aufgaben unserer Zeit mit einem Ausblick auf die Großraumwirtschaft. Von Oberreg.-Rat Dr. Wilhelm Ziegelmayer. 4. verbesserte und erweiterte Auflage. XVIII, 370 Seiten, mit 19 Abbildungen. (Dresden 1941, Verlag Theodor Steinkopff.) Preis brosch. RM 11.—, geb. RM 12.—.

Behandelt werden, wie in den vorangegangenen Auflagen, zunächst die Volksernährung in der Kriegswirtschaft und in der Großraumwirtschaft, sowie die allgemeinen Aufgaben der Chemie und Industrie im Kampf um die deutsche Ernährungsfreiheit. Eingehend werden sodann erörtert, die eigentlichen Rohstoff-Fragen, vor allem hinsichtlich Eiweiß und Fett, und zwar sowohl nach der technischen, als auch nach der wirtschaftlichen Seite. Dabei werden in den Vordergrund gerückt die Verwertung der Sojabohne, des Fisches, des Blutes, der Hefe und die bei der Schlachtung anfallenden Nebenerzeugnisse. Selbstverständlich ist auch der Rohstoff „Milch" Gegenstand der Darstellung. Ein besonderer Abschnitt ist der Verwertung und Veredelung von Gemüse und Obst gewidmet. Holz als Ausgangsmaterial für Lebensmittel- und Futtermittel-Rohstoffe wird ebenso besprochen wie Stroh hierfür. Die verschiedenen Verfahren zur Frischerhaltung von Lebensmitteln, wie die Kälteanwendung, das Trocknen, die chemische Konservierung sind berücksichtigt. Durch statistische Übersichten ist die Darstellung in zweckmäßiger Weise ergänzt. Die neue Auflage ist um vieles verändert und verbessert; die verschiedenen Hinweise auf neuaufgetauchte Probleme zeugen von neuer Initiative. Bei der Fülle des Problems und der Schwierigkeit der Materie ist es auch verständlich und muß als unvermeidbar angesehen werden, daß einzelne Punkte der Kritik bedürfen, sei es, daß Wissenschaft und Technik durch die schnelle Entwicklung in der Jetztzeit bereits den seitherigen Stand verlassen haben, oder sei es, daß die Auffassung nicht einheitlich ist, so unter anderem was die Gewinnung von Eiweiß-Abbaustoffen zur Herstellung von Nährmitteln und die synthetisch hergestellten Eiweiß-Ersatzstoffe betrifft. Im ganzen gesehen bietet die neue Auflage wiederum eine sehr wertvolle Ergänzung des Schrifttums. Jeder, der sich über Rohstoff-Fragen auf dem Gebiete der Lebensmittelversorgung unterrichten will, findet in dem Werke mannigfache Belehrung und zugleich Anregung zu eigenen Arbeiten, so daß die Anschaffung der neuen Auflage des Ziegelmayer'schen Rohstoffbuches allen beteiligten Kreisen dringend empfohlen werden kann. Merres (Berlin).

Patent-Teil.

Über die Verwendung von aktiven Stoffen zur Bekämpfung von pflanzlichen und tierischen Schädlingen.

Von Dr.-Ing. Franz Krczil (Aussig/Elbe).

(Eingegangen am 14. Mai 1941)

Oberflächenaktive Stoffe finden sowohl als Pflanzenschutzmittel als auch als Träger oder Verdünzungsmittel für solche Verwendung.

Als Pflanzenschutzmittel eignen sich bestimmte Kieselsäuren und Tonerdegele.

Während die Kieselgur eine selbständige Wirkung gegen Pflanzenschädlinge nicht ausübt, kann feinst gepulverte reine natürliche Kieselsäure, wie Quarz oder Quarzsand, mit Erfolg zur Bekämpfung von tierischen Parasiten, z. B. Kornkäfer, benützt werden[1]). Diese feinst verteilte Kieselsäure verstopft die Atmungsorgane und wirkt infolge ihrer wasseradsorbierenden Eigenschaft auf die eingestäubten Schädlinge eintrocknend ein.

Nach Feststellungen von C. Oetling[2]) besitzt Kieselsäure in feinst gepulverter Form auch gegenüber niedrigen pflanzlichen Organismen eine abtötende Wirkung. Kieselsäuremehl auf Pflanzen oder Pflanzenteilen aufgestäubt oder in wässeriger Suspension auf sie aufgespritzt, besitzt hervorragende pilztötende Eigenschaften. Allgemein wird die Schimmelbildung und Moosbildung verhütet, und Krankheiten, wie Kohlhernien, Schwarzbeinigkeit, Herzfäule usw. werden verhindert. Kartoffeln, die mit diesem Adsorbens bestreut oder mit seiner Suspension bespritzt werden, zeigen keine Fäulnis.

Neben Kieselsäure findet auch Aluminiumoxydgel Verwendung als Pflanzenschutzmittel[3]). Von den verschiedenen Aluminiumoxyden bzw. Aluminiumhydroxyden ist kolloides Aluminiumhydroxyd ein vorzügliches Kryptogamengegenmittel, insbesondere ein Mittel gegen Peronospora[4]). In gleicher Weise ist es auch zur Bekämpfung von Blattläusen und anderen Pflanzenschädlingen geeignet. Es verdankt seine hervorragende Wirkung auf Reben, Knollengewächse, Obstbäume usw. vor allem der Eigenschaft, die bespritzten Pflanzenteile wie ein undurchlässiger Lack zu überziehen. Das Tonerdegel haftet dabei so stark am Blattwerk, daß es trotz Regen und Wind seine Wirkung ausüben kann.

[1]) Franz. P. 785481, Brit. P. 491090, Can. P. Ges. f. neuzeitliche Bodenbehandlung m. b. H.
[2]) DRP. 689112, C. Oetling.
[3]) F. Krczil, Aktive Tonerde (Stuttgart 1938), 243.
[4]) DRP. 568916, Franz. P. 620941, R. Fulloni.

Die Wirkung des Aluminiumhydroxyds gegen Kryptogamen, insbesondere gegen Peronospora, ist so groß, daß dieses schon wegen seines geringen Preises den Kupfersalzen gleichzustellen oder ihnen vorzuziehen ist. Dabei ist es für höhere tierische Organismen völlig unschädlich und greift auch die zum Bespritzen benutzten Apparate nicht an. Das kolloide Tonerdegel kann in Pulver- oder Teigform bzw. in wässerigen, etwa 0,5- bis 1prozentigen Lösungen allein oder unter Zusatz von Netz- oder Haftmitteln usw. verwendet werden.

Ein solches Tonerdegel kann durch Umsetzung von Aluminiumchlorid in leichtem Überschuß mit Kalziumhydroxyd z. B. in nachstehender Weise dargestellt werden.

Zu 33 kg gelöschtem, feingemahlenem Kalk fügt man in kleinen Mengen allmählich 100 Liter einer wässerigen Aluminiumchloridlösung von 39 bis 40° Bé zu. Die Umsetzung zu Aluminiumhydroxyd verläuft unter Wärmeentwicklung. Das Rühren wird bis zur restlosen Umsetzung des Kalkes fortgesetzt. Man erhält ein Gel, welches die Konsistenz einer gelartigen Paste besitzt.

2 Gewichtsteile dieser Tonerdegallerte werden in 98 Gewichtsteilen Wasser unter geringem Kalkzusatz kolloid aufgeschlämmt. Dieser Aufschlämmung wird eine Spur Preußischblau zur Kennzeichnung zugefügt. Das so erhaltene Spritzmittel kann in den üblichen Apparaten verspritzt werden. Außerdem kann 1 Proz. Melasse oder Leim zugegeben werden.

Tonerdesole hat auch die I. G. Farbenindustrie A. G.[5]) zur Bekämpfung von Pflanzenschädlingen vorgeschlagen.

Größere Bedeutung haben jedoch die oberflächenaktiven Stoffe als Träger oder Verdünnungsmittel für gasförmige, flüssige, feste oder gelöste Schädlingsbekämpfungsmittel erlangt. Die Herstellung solcher aktive Stoffe enthaltenden Schädlingsbekämpfungsmittel kann nach verschiedenen Verfahren erfolgen. Gasförmige Schädlingsbekämpfungsmittel läßt man meist von den porösen Stoffen adsorbieren, oder man läßt die verflüssigten Gase oder Lösungen dieser in geeigneten Lösungsmitteln von den porösen Stoffen aufsaugen. Durch Aufsaugen werden auch flüssige oder geschmolzene feste Stoffe bzw. Lösungen der letzteren auf aktiven Stoffen feinst verteilt. Feste Schädlingsbekämpfungsmittel können auch mit aktiven Stoffen mechanisch vermischt werden. Eine andere Darstellungsweise besteht darin, daß man in bzw. auf pulverförmigen Pflanzenschutzmitteln aktive Stoffe oder umgekehrt auf letztere Pflanzenschutzmittel niederschlägt. Auf erste Weise stellen z. B. H. Schotte und K. Görnitz[6]) kieselsäurehaltige Schädlingsbekämpfungsmittel her. Nach der zweiten Darstellungsweise werden feinst verteilte, besonders bakterizide, insektizide und fungizide Mittel, die unlöslich oder schwerlöslich sind, durch Fällen in Gegenwart poröser und adsorbierend wirkender Mittel, wie Tier- und Pflanzenkohle, Kieselgur, Kieselsäure, Ton, Bentonit, Kaolin, erhalten[7]).

Schließlich lassen sich Gemische aus aktiven Stoffen und Pflanzenschutzmitteln dadurch herstellen, daß man beide Komponenten, also aktive Stoffe und Pflanzenschutzmittel, gleichzeitig darstellt. Auf diese Weise stellen z. B. K. Marx und K. Brodersen[8]) ein tonerdehaltiges Pflanzenschutzmittel her. Eine Natriumaluminatlösung wird nach diesem Verfahren mit äquivalenten Mengen solcher organischer Säuren, die aus fossilen Brennstoffen stammen, umgesetzt. Das erhaltene wasserlösliche Aluminiumoxydhydrat enthaltende Reaktionsgemisch wird als Pflanzenschutzmittel verwendet.

Ein solches Pflanzenschutzmittel erhält man z. B., wenn man zunächst 55 Teile Aluminiumsulfat in 1500 Teilen Wasser löst und zu dieser Lösung eine solche von 40 Teilen Ätznatron in 500 Teilen Wasser zufügt. In die so erhaltene Natriumaluminatlösung werden unter gutem Rühren 60 Teile der durch Extraktion von Torf, nach vorheriger Oxydation, erhaltenen hochmolekularen Säure eingetragen und die Lösung zur Trockene eingedampft. Der erhaltene Rückstand löst sich leicht in Wasser auf.

Die Wirksamkeit eines auf aktiven Stoffen niedergeschlagenen oder mit diesem vermischten Pflanzenschutzmittels hängt nicht nur von der Art der Bereitung des Gemisches, sondern auch vielfach von der Art des Trägerstoffes, seiner Darstellung oder Vorbehandlung ab.

Als Trägerstoffe sind alle großoberflächigen Stoffe vorgeschlagen worden. Von den kohlenstoffhaltigen aktiven Stoffen eignen sich, neben den natürlichen Kohlen, Holzkohle und die verschiedenen Formen der aktiven Kohle als Träger für Pflanzenschutzmittel.

Von Kieselsäuren werden sowohl die natürlich vorkommenden Formen, wie Quarzsand und Kieselgur, als auch die künstlich hergestellten Kieselgele als Träger oder Verdünnungsmittel verwendet. Das große Aufsaugevermögen, die Beständigkeit gegen chemische Angriffe und der relativ niedrige Preis machten Kieselgur in hervorragender Weise geeignet zum Träger von Schädlingsbekämpfungsmitteln[9]). Das niedrige Volumgewicht der Kieselgur ermöglicht auch deren Verwendung als Verdünnungs- und Auflockerungsmittel für feste Schädlingsbekämpfungsmittel. Eine weitere Verwendungsmöglichkeit von Kieselgur bei vergasbaren bzw. verbrennbaren Schädlingsbekämpfungsmitteln beruht ferner auf der Ausnutzung der wärmeisolierenden Eigenschaften der Gur. Nach H. Sauer[10]) läßt sich eine langsame Verbrennung von Schädlingsbekämpfungspatronen erzielen, wenn man diese während der Verbrennung mit einer Kieselgurschutzhülle umgibt.

Von den künstlich hergestellten Kieselsäuregelen werden meist die durch Fällung von wasserlöslichen Silikaten mit Säuren erhaltenen Gele als Träger von Pflanzenschutzmitteln verwendet. Solche für Menschen und Tiere unschädliche Stäubemittel stellt man z. B. dadurch her, daß man großporiges Kieselgel mit kolloiden Polysilikaten, deren Kationen Gifte für die zu bekämpfenden Organismen sind, mischt[11]).

K. Memminger[12]) hat ferner die durch Einwirkung von Ammoniak auf Siliziumtetrachlorid ge-

[5]) Schweiz. P. 185935, I. G. Farbenindustrie A. G.
[6]) DRP. 551374, Schering-Kahlbaum A. G.
[7]) Franz. P. 783150, La Littorale Soc. An. pour l'Exploit des Procédés du Dr. Hubert.
[8]) DRP. 456019, I. G. Farbenindustrie A. G.
[9]) F. Krczil, Kieselgur (Stuttgart 1936), 124.
[10]) DRP. 425073, H. Sauer.
[11]) Franz. P. 853811, Dessaux Fils.
[12]) DRP. 628384, Fahlberg List A. G.

bildete Kieselsäure als Träger für flüssige Schädlingsbekämpfungsmittel vorgeschlagen. Diese flüssigen Schädlingsbekämpfungsmittel werden in dem bei der Einwirkung von Ammoniak auf Siliziumtetrachlorid entstehenden Trägernebel eingestäubt, so daß sie sich auf den nebelbildenden Teilchen niederschlagen und von diesen bei der Ausbreitung mitgenommen werden.

Kieselsäure findet auch in Form ihrer Salze Verwendung als Träger und Verdünnungsmittel für Schädlingsbekämpfungsmittel. Neben den natürlichen Silikaten, wie Ton, Kaolin, Bentonit, eignen sich für diesen Zweck auch die durch Veredlung von Hydrosilikaten erhaltenen natürlichen oder chemisch aktivierten Bleicherden. Die mit Kaolin versetzten Spritzmittel zeigen manchmal den Nachteil, daß sie leicht zerbröckeln und sich zersetzen. Nach F. Altmann[13]) kann man dies verhindern, wenn man dem Kaolin etwas Seife zusetzt.

Zur Herstellung eines solchen Trägerstoffes werden 2 kg Kaolin mit etwa 250—300 g Seifenspänen gründlich gemischt. Dieser Mischung wird das flüssige Schädlingsbekämpfungsmittel so lange zugesetzt, bis die Masse reichlich angefeuchtet ist, ohne jedoch breiig zu werden. Die Masse wird dann in Strängen gepreßt, geformt und bei gelinder Wärme getrocknet.

Das bereits erwähnte Aluminiumhydroxyd ist nicht nur ein gutes Pflanzenschutzmittel, sondern auch ein vorzüglicher Träger für viele Schädlingsbekämpfungsmittel. In Verbindung mit letzteren beseitigt Tonerdegel nicht nur die pflanzenschädigenden Eigenschaften vieler Pflanzenschutzmittel, sondern erhöht auch deren Haftfestigkeit[14]). Auch bei diesem Adsorbens hängt die Eignung als Trägerstoff vielfach von der Art seiner Darstellung ab. Von K. Pfaff und M. Erlenbach[15]) wurde z. B. festgestellt, daß sich ein reversibles Aluminiumhydroxyd, wie ein solches durch Umsetzung von Aluminiumsalzen mit Alkylenoxyden erhalten werden kann, als Träger von Schädlingsbekämpfungsmitteln eignet, und zwar sowohl zur Bereitung von Spritzbrühen als auch als Stäubemittel.

Zur Darstellung solcher Tonerdegele vermischt man eine 25proz. wässerige Lösung von Aluminiumchlorid mit einer wässerigen Lösung von Äthylenoxyd. Das Gemisch wird ausgeäthert und zur Trockene verdampft.

Zur Herstellung von Schädlingsbekämpfungsmitteln verwendet ferner L. Löwenstein[16]) als Grundlage ein schaumiges Aluminiumhydroxyd, welches aus Aluminiumsulfat und Natriumkarbonat, gegebenenfalls unter Zusatz von Saponin und Kohlendioxyd, gebildet wurde.

Von F. Kurzen[17]) ist ferner kürzlich gefunden worden, daß man das Haftvermögen und die Haltbarkeit von Fungiziden und Insektiziden mit einem solchen Aluminiumhydroxyd ganz erheblich verstärken kann, das vorher in feuchtem Zustand längere Zeit unter Druck auf über 100° erhitzt worden ist. Vorteilhaft ist es, das Hydroxyd bei 50—70° auszufällen und in frisch gefälltem Zustande der Druckbehandlung zu unterziehen, nachdem es weitgehend von den bei der Umsetzung entstandenen Salzen befreit worden ist.

So kann man z. B. aus Aluminiumsulfatlösungen bei 60° das Aluminiumhydroxyd mit Ammoniak ausfällen, in 1—2 Stunden unter Zuhilfenahme eines Separators praktisch salzfrei auswaschen und dann in wässeriger Suspension 1 Stunde lang auf 130° erhitzen.

Anstatt 1 Stunde lang auf 130° zu erhitzen, kann man die Erhitzung auch 2 Stunden bei 2 Atm. oder $^1/_2$ Stunde lang bei 3,5 Atm. Wasserdampfdruck durchführen.

Aktive Tonerdegele können nach F. Stöwener, J. König und H. Schulz[18]) auch in Solform gemeinsam mit Pflanzenschutzmitteln zur Anwendung gelangen.

Die als Träger oder Verdünnungsmittel angewandten oberflächenaktiven Stoffe müssen nicht immer in reiner Form vorliegen. Es hat sich vielmehr gezeigt, daß in bestimmten Fällen die in aktiven Stoffen von Haus aus vorhandenen oder absichtlich zugeführten Verunreinigungen, Beimengungen usw. die Wirkung der aktiven Trägerstoffe verbessern können.

So wurde z. B. von F. X. Schwaebel[19]) und später von G. B. Barnhill[20]) gefunden, daß die nach der Reinigung von Ölen und Fetten anfallenden oberflächenaktiven Stoffe, wie Aktivkohle, Bleicherde, Fullererde, Bentonit, Kieselgur usw., sich vorzüglich als Träger für Pflanzenschutzmittel eignen. Diese fetthaltigen aktiven Stoffe besitzen eine noch größere Haftfähigkeit auf den Pflanzen als die reinen aktiven Stoffe.

Diese wasserabstoßenden Trägerstoffe eignen sich nach weiteren Feststellungen von F. X. Schwaebel[21]) mit besonderem Vorteil zur Herstellung solcher Pflanzenschutzmittel, die bei Anwesenheit von Feuchtigkeit ihre wirksamen Bestandteile an das Wasser abgeben. Eine weitere gesteigerte Haftfestigkeit und Wasserbeständigkeit läßt sich nach F. X. Schwaebel[22]) erzielen, wenn man den wirksamen Anteilen durch wasserlösliche hydrophile Zusätze eine Wasserbenetzbarkeit erteilt bzw. eine vorhandene Wasserbenetzbarkeit verstärkt. Dabei werden zweckmäßig die wirksamen Anteile zuerst mit hydrophilen Stoffen imprägniert und dann mit den ölhaltigen aktiven Stoffen vermischt.

Oberflächenaktive Stoffe werden auch im Gemisch mit anderen Stoffen als Träger benützt. K. Görnitz und H. Schotte[23]) verwenden z. B. als Träger für Pflanzenschutzmittel ein geschmolzenes Gemisch von Holzkohlenstaub und Zucker, z. B. Stärkezucker. Von H. Schotte und K. Görnitz[24]) ist ferner ein aus Holzmehl und Kieselsäuregel bestehendes Trägergemisch empfohlen worden.

Zur Darstellung eines solchen Trägerstoffes wird Holzmehl mit soviel Wasserglas getränkt, daß es nach dem Ausfällen der Kieselsäure mit Kohlensäure 10 Proz. Kieselsäure enthält. Das Produkt wird nach

---

[13]) DRP. 412515, F. Altmann.
[14]) DRP. 432399, Chem. Fabrik von Heyden A. G.
[15]) DRP. 579598, I. G. Farbenindustrie A. G.
[16]) Ital. P. 344214, L. Löwenstein.
[17]) DRP. 698474, Nitritfabrik A. G.
[18]) DRP. 593416, I. G. Farbenindustrie A. G.
[19]) DRP. 501416, Dr. A. Wacker, Ges. f. elektrochem. Ind. G. m. b. H.
[20]) USAP. 2014609, G B. Barnhill.
[21]) DRP. 549411, Dr. A. Wacker Ges. f. elektrochem. Ind. G. m. b. H.
[22]) DRP. 545339, Dr. A. Wacker Ges. f. elektrochem. Ind. G. m. b. H.
[23]) DRP. 559673, I. G. Farbenindustrie A. G.
[24]) DRP. 551374, Schering Kahlbaum A. G.

dem Ausfällen der Kieselsäure gewaschen, getrocknet und vermahlen. Der erhaltene Träger haftet an glatten Oberflächen und besitzt ein großes Adsorptionsvermögen für Insektizide.

In manchen Fällen werden auch besondere Trägerwirkungen erzielt, wenn man zwei oder mehrere oberflächenaktive Stoffe verwendet. Ein solches natürliches Gemisch aus zwei aktiven Stoffen stellt die in Jütland anzutreffende, unter dem Namen Moler bekannte tonhaltige Kieselgur dar[25]).

Durch das Niederschlagen auf oberflächenaktiven Stoffen wird in vielen Fällen erst eine Verwendung von Schädlingsbekämpfungsmitteln ermöglicht. Die von aktiven Stoffen adsorbierten, aufgesaugten oder mit diesen vermischten gasförmigen, flüssigen oder festen, meist unangenehm riechenden, ätzenden bzw. giftigen Schädlingsbekämpfungsmittel lassen sich nicht nur leichter transportieren, sondern werden erst auf diese Weise in eine leicht zu handhabende, verspritz- oder verstäubbare Form übergeführt.

Aus diesen Gründen erscheint es leicht verständlich, daß es fast kein gasförmiges, flüssiges oder festes Schädlingsbekämpfungsmittel gibt, welches nicht gemeinsam mit aktiven Stoffen für die Vernichtung von tierischen oder pflanzlichen Parasiten vorgeschlagen wurde. Im folgenden sind nun diese mit aktiven Stoffen angewandten Pflanzenschutzmittel behandelt.

1. Blausäure.

Die zur Schädlingsbekämpfung benützte Blausäure konnte erst durch Mitverwendung von porösen Stoffen in eine weniger gefährliche und leicht zu hanhabende Form übergeführt werden. Die für die Vergasung benötigten Blausäure-Trägermengen werden in die betreffenden Räume gebracht, wo die adsorbierte Blausäure von selbst wieder abgespalten wird.

Als Träger für gasförmige oder flüssige Blausäure hat die Deutsche Gold- und Silberscheideanstalt[26]) aktive Kohle vorgeschlagen. Dieses Adsorbens vermag erhebliche Mengen, z. B. bis zu 50 Proz. des Kohlengewichtes, Blausäure aufzunehmen. Von den verschiedenen Aktivkohlesorten eignen sich besonders diejenigen Aktivkohlen, welche von Natur sauer sind oder durch Behandlung mit sauren Dämpfen oder flüssigen Säuren sauer gemacht wurden.

Von der gleichen Firma[27]) wurde später auch Kieselgur als Träger für Blausäure empfohlen. Bei der Verwendung dieses Trägerstoffes tritt jedoch in manchen Fällen eine Zersetzung der Blausäure ein, die auf die in der Kieselgur vorhandenen alkalischen Bestandteile, wie Kalziumkarbonat und Kalziumoxyd, zurückzuführen ist. Diese Zersetzung der Blausäure läßt sich aber vermeiden, wenn man die als Träger benützte Kieselgur vor der Beladung mit Blausäure von den alkalischen Beimengungen durch Behandeln mit Säuren, z. B. Salzsäure, Schwefelsäure usw., befreit[28]). An Stelle der Säurebehandlung kann man auch die Kieselgur vor dem Beladen mit der Blausäure in einer Sauerstoff enthaltenden Atmosphäre glühen bzw. die Kieselgur sowohl einer Säurebehandlung als auch einem Glühprozeß unterwerfen[29]).

Die Chem. Fabrik Dr. H. Stolzenberg[30]) verwendet als Träger für Blausäure Kieselsäuregel. Die Beladung des Kieselsäuregels mit Blausäure erfolgt zweckmäßig in der Weise, daß man zu 3 Teilen fein gepulvertem, zweckmäßig durch Elektroosmose gereinigtem Kieselsäuregel 2 Teile eisgekühlte, wasserfreie Blausäure gibt. Das entstehende vollkommen trockene Pulver wird gut verschlossen trocken aufbewahrt.

Diese Aufbewahrung der mit Blausäure beladenen porösen Stoffe erfolgt gewöhnlich in Blechbüchsen, welche mitunter undicht werden oder zerplatzen. Diese Nachteile lassen sich vermeiden, wenn man die mit Blausäure beladenen porösen Stoffe in diesen Büchsen unter völligem Ausschluß von Luft bzw. Sauerstoff aufbewahrt[31]).

2. Alkylenoxyde.

An Stelle von Blausäure wird neuerdings Äthylenoxyd zur Bekämpfung von Schädlingen aller Art verwendet[32]). Bei der praktischen Anwendung von Äthylenoxyd ergeben sich gewisse Schwierigkeiten, welche auf dem niedrigen Siedepunkt des Äthylenoxyds und der hierdurch bedingten außerordentlich leichten und raschen Verflüchtigung auch bei niedrigen Temperaturen beruhen.

Diese Schwierigkeiten lassen sich dadurch beheben, daß man das Äthylenoxyd mit porösen Trägern mischt bzw. von diesen aufsaugen läßt[33]). Als Träger kommen adsorbierende Stoffe, wie Holzkohle, Tierkohle, aktive Kohle, Kieselgur oder Kieselsäuregel, in Frage. Gegebenenfalls können auch Mischungen verschiedener Adsorptionsstoffe, z. B. von aktiver Kieselsäure und von Holzkohle, verwendet werden. Diese Mischungen können noch andere poröse Stoffe, z. B. Kieselgur, enthalten. Ein brauchbares Schädlingsbekämpfungsmittel erhält man auch, wenn man die porösen Stoffe, z. B. Kieselgur, zunächst mit einem Lösungsmittel für Äthylenoxyd tränkt und diesem Gemisch hierauf passende Mengen Äthylenoxyd zuführt.

Als Lösungsmittel für Äthylenoxyd verwendet man zweckmäßig solche organische Verbindungen, deren Siedepunkt oberhalb 45°, vorteilhaft zwischen 60 und 200° liegt, wie z. B. aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffe, Alkohole, Ketone usw. Dieses Gemisch von Äthylenoxyd und Lösungsmittel läßt man dann von porösen Stoffen, wie Kieselgur oder Ton, aufsaugen[34]).

Die Aufbewahrung erfolgt auch hier in Blechbüchsen, deren Haltbarkeit erhöht wird, wenn man die Luft aus der Blechbüchse vor dem Abfüllen verdrängt[35]).

---

[25]) DRP. 493146 F. Johnson.

[26]) DRP. 403378, Deutsche Gold- und Silber-Scheideanstalt vorm. Roessler.

[27]) DRP. 447913, Deutsche Gold- und Silber-Scheideanstalt vorm. Roessler.

[28]) DRP. 499355, Franz. P. 615479, Deutsche Gold- u. Silber-Scheideanstalt vorm. Roessler.

[29]) Franz. P. 615479, Deutsche Gold- und Silber-Scheideanstalt vorm. Roessler.

[30]) DRP. 480349, Chem. Fabrik Dr. H. Stolzenberg.

[31]) DRP. 529877, Heerdt-Lingler G. m. b. H.

[32]) DRP. 507215, I. G. Farbenindustrie A. G.

[33]) DRP. 556913, DRP. 556914, I. G. Farbenindustrie A. G.

[34]) Franz. P. 835883, Deutsche Gesellschaft für Schädlingsbekämpfung m. b. H.

[35]) DRP. 549300, Heerdt-Lingler G. m. b. H.

Durch das Niederschlagen von Äthylenoxyd auf poröse Stoffe, wie Kieselgur, konnte indes die rasche Verflüchtigung des Äthylenoxyds nicht verhindert werden. W. Hentrich[36]) hat deshalb an Stelle von Äthylenoxyd zykloaliphatische Oxyde, bzw. die bei ihrer Herstellung entstehenden zykloaliphatischen halogenhydrinartigen Vorprodukte, zur Bekämpfung von Schädlingen vorgeschlagen. Diese zykloaliphatischen Oxyde, wie Zyklopentenoxyd, 1-Methyl-1, 2-zyklohexenoxyd, 4-Methyl-1, 2-Zyklohexenoxyd, 1-Propyl-1, 2-Zyklohexenoxyd, werden zweckmäßig mit porösen Stoffen, wie Kieselgur, Fullererde, Kaolin usw., gemischt oder man läßt diese zykloaliphatischen Oxyde von den porösen Stoffen aufsaugen. Diese Mittel kommen für die Bekämpfung von Schädlingen aller Art, z. B. Pflanzenschädlingen, wie Blattläuse, tierischen Parasiten, wie Wanzen, Flöhen, Holzböcken, Kornbohrern, Mehlmotten, Mäusen, Ratten, in Betracht.

Zyklohexenoxyd in Verbindung mit porösen Stoffen verwendet auch die E. I. du Pont de Nemours & Co.[37]) zur Bekämpfung von Insekten, Kornkäfern, Reismehlkäfern, Blattläusen usw. Zur Herstellung eines solchen Insektenbekämpfungsmittels läßt man Zyklohexenoxyd von porösen Stoffen, wie Kieselgur, Kieselgel, Bentonit, Holzkohle oder aktive Kohle, aufsaugen.

3. Halogen- oder stickstoffhaltige Schädlingsbekämpfungsmittel.

Durch Beladen von Kieselgur mit Brom kann man dieses Desinfektions- und Schädlingsbekämpfungsmittel in eine gute streubare Form überführen[38]).

Die zur Schädlingsbekämpfung vielfach angewandten chlorierten Kohlenwasserstoffe werden meist auf porösen Stoffen niedergeschlagen. So verwendet z. B. S. Mehl[39]) an Stelle des zur Vernichtung von Wühlmäusen gebräuchlichen Phosphorwasserstoffes Dichloräthylen, welches aufgesaugt von Trägerstoffen, wie poröser Kohle, Kieselgur, Bolus, in dickflüssiger oder pastenförmiger Form angewandt werden kann.

Zur Bekämpfung tierischer und pflanzlicher Schädlinge eignen sich nach F. Kaufler und F. X. Schwaebel[40]) auch die bei der Herstellung des Trichloräthylens anfallenden Nachläufe aus Chlorderivaten der Vierkohlenstoffreihe. Diesen Trinachlauf läßt man von porösen Stoffen, wie Kieselgur, aufsaugen und verstäubt das Pulver an den Ort seiner Verwendung.

Für den gleichen Zweck hat die Deutsche Gesellschaft für Schädlingsbekämpfung m.b.H.[41]) Phosgen oder andere gasförmige Insektizide, wie Methylbromid, Vinylbromid, Methylenmerkaptan, zusammen mit einem oder mehreren flüssigen organischen Stoffen, deren Siedepunkt oberhalb 45°, vorteilhaft zwischen 60 und 200° liegt, z. B. Epichlorhydrin, Äthylendichlorid, Trichloräthylen, Chlorkohlensäureäthylester, Chlorpikrin usw., vorgeschlagen. Diese Gemische werden von porösen Stoffen, wie Kieselgur, Ton usw., aufsaugen gelassen.

Die an Stelle von arsenhaltigen Präparaten als Fraßgift zur Vertilgung niederer tierischer Schädlinge, wie Fliegen, Ameisen, Wespen oder Rübenaaskäfern, von K. Brodersen und H. Behnke[42]) vorgeschlagenen Halogenderivate mehrwertiger Alkohole werden zwecks Gewinnung verstäubbarer Präparate mit Adsorptionsmitteln gemischt.

Auch die zur Vertilgung von Insekten, insbesondere von Vorratsschädlingen und in der Erde befindlichen Insekten, benützten Mono- oder Dichloraldehyde bzw. deren Derivate mit Aldehydcharakter werden zweckmäßig in Mischung mit Kieselgur verwendet[43]).

Nach R. Zimmermann[44]) besitzen Sulfochloride aromatischer Kohlenwasserstoffe, insbesondere p-Toluolsulfochlorid, die Eigenschaft, tierische Schädlinge wie Würmer, Schnecken, Ameisen, Käfer, Raupen, sowie auch Nagetiere von Pflanzen und Bremsen, Stechfliegen und Stechmücken von Tieren zu vertreiben. Um die Wirkung dieser Sulfochloride gut auszunützen, werden diese mit porösen Stoffen, wie Kohle, Kieselgur, vermischt.

Eine zur Vertreibung von Pflanzenschädlingen passende Mischung besteht z. B. aus 20 Teilen p-Toluolsulfochlorid, 20 Teilen Kreide und 60 Teilen Kieselgur.

Poröse Stoffe, wie Kieselgur, osmotische Kieselsäure, Bolus alba usw., sind auch zum Aufsaugen von halogenierten Stickstoffverbindungen, wie p-Toluolsulfodichloramid, Azetylchloramid, Phthalsäurebromid, vorgeschlagen worden. Da diese Pflanzenschutzmittel sehr alkalienempfindlich sind, können zum Aufsaugen dieser Verbindungen nur solche Trägerstoffe der genannten Art verwendet werden, welche keine alkalische Reaktion zeigen[45]).

10 Gewichtsteile p-Toluolsulfodichloramid und 90 Gewichtsteile Bolus alba werden innig gemischt auf die Pflanzen aufgestäubt.

Das als Kampfgas bekannte Chlorpikrin wird auch gemeinsam mit porösen Stoffen zur Bekämpfung tierischer Schädlinge benützt. Als Träger für Chlorpikrin verwendet z. B. G. B. Barnhill[46]) die bei der Reinigung von Ölen, Fetten oder Mineralölen anfallenden fetthaltigen Bleichmittel, wie aktive Kohle, Bentonit, Fullererde usw. Um die mit Chlorpikrin oder Chlorzyan beladenen porösen Stoffe in Büchsen haltbar aufzubewahren, muß man aus dem Büchsenraum vor dem Einfüllen die Luft durch inerte Gase oder Chlorpikrin verdrängen[47]).

---

[36]) DRP. 689936, Deutsche Hydrierwerke A. G.

[37]) DRP. 666874, E. I. du Pont de Nemours & Co.

[38]) Marcus, Verh. Dtsch. Naturf. und Ärzte 1911 II, 2. Hälfte, 465.

[39]) DRP. 652458, B. Landesanstalt f. Pflanzenbau und Pflanzenschutz.

[40]) DRP. 465178, Dr. A. Wacker Ges f. elektrochem. Ind. G. m. b. H.

[41]) Franz. P. 835883, Deutsche Ges. f. Schädlingsbekämpfung.

[42]) DRP. 612206, I. G. Farbenindustrie A. G.

[43]) DRP. 528194, Soc. des Usines Chimiques Rhône-Poulenc.

[44]) DRP. 249469, R. Zimmermann.

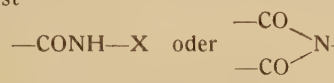
[45]) DRP. 339588, Farbenfabriken vorm. F. Bayer & Co.

[46]) USAP. 2014609, G. B. Barnhill.

[47]) DRP. 549300, Heerdt-Lingler G. m. b. H.

Ein wirksames Schädlingsbekämpfungsmittel wird auch erhalten, wenn man Chlorpikrin und Chlordinitrobenzol an Adsorptionsmitteln, besonders Kieselgel, aufsaugen läßt und die Masse solange mit trockenem Ammoniak, Pyridin, Anilin oder o-Toluidin behandelt, bis sie nicht mehr tränenerregend wirkt[48]).

Halogenierte Säureamide bzw. Säureimide mit dem Rest



in der X Halogen bedeutet, wie z. B. Azetchloramid, Azetbromamid, Sukzinjodimid, besitzen wertvolle fungizide und insektizide Wirkungen. Diese halogenierten Verbindungen werden auf porösen Stoffen, wie Kieselgur, osmotische Kieselsäure oder Bolus, niedergeschlagen[49]).

5 Gewichtsteile Azetchloramid und 96 Gewichtsteile Bolus werden z. B. innig gemischt. Das Pulver eignet sich zur Bekämpfung der verschiedenen Arten des Mehltaues. An Stelle des Azetchloramids können p-Toluolsulfodichloramid, Phthalsäurebromid usw. angewendet werden.

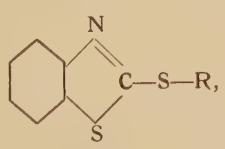
Auf Trägerstoffen niedergeschlagenes Dinitrokresol eignet sich als Fraßgift zur Bekämpfung von Maden des Apfelwicklers. Das auf Kieselgur oder Bolus niedergeschlagene 2, 4-Dinitro-o-kresol ist auch ein vorzügliches Kontaktinsektizid, welches zur Vernichtung der Raupen und Larven von Forstschädlingen, wie Nonne, Kiefernspinner, Kiefernspanner, geeignet ist. Die beste Wirkung zeigt dabei ein Präparat, welches 15 Proz. 2, 4-Dinitro-o-kresol enthält.

Nach Sh. B. Heath[51]) eignet sich zur Schädlingsbekämpfung auch ein aus 2, 4-Dinitro-6-zyklohexylphenol und Bentonit bestehendes Gemisch.

Zur Bereitung dieses Pflanzenschutzmittels wird Bentonit in Mengen von 5 bis 100 Proz. des Dinitrozyklohexylphenols in dem geschmolzenen Phenol eingerührt. Die Mischung wird nach dem Abkühlen vermahlen und gesiebt. Gegebenenfalls können der geschmolzenen oder abgekühlten Masse noch Netzmittel zugesetzt werden. Das Pflanzenschutzmittel läßt sich auch als Streupulver verwenden und gibt mit Wasser oder Wasser-Öl-Emulsionen äußerst feine Dispersionen.

Zur Bekämpfung von Obstbaumschädlingen geeignete fungizide Mittel enthalten als wirksame Bestandteile 2, 4-Diamidophenylamin oder isomere Formen desselben, welchen aktive Kohle oder Bentonit usw., ferner Seifen, Fette, Wachse, Sulfonate, Leim usw. zugesetzt werden können[52]). Sie können als Stäube- und Spritzmittel verwendet werden; sie greifen die behandelte Pflanze nicht an und sind für Tiere und Menschen unschädlich.

Insektizide Mittel, die aus Verbindungen der Formel



in der R Alkyl mit nicht mehr als 6 Kohlenstoffatomen, Oxalkyl- oder Alkoxyalkylgruppe bedeuten und der Benzolring Substituenten, wie Chlor-, Nitro-, Amino- oder Methylgruppen, enthalten kann, werden zweckmäßig zusammen mit Kieselgur oder Bentonit verwendet[53]).

4. Tabak, Nikotin und andere Stickstoffbasen.

Die Eigenschaften von Tabakstaub enthaltenden Schädlingsbekämpfungsmitteln lassen sich nach H. Schotte und K. Görnitz[54]) verbessern, wenn man diese mit Kieselsäure imprägniert.

Zur Darstellung eines solchen Pflanzenschutzmittels werden z. B. 50 g Tabakstaub mit Wasser angefeuchtet, dann mit 100 kg Wasserglaslösung verknetet und schließlich mit 23 kg konz. Salzsäure versetzt. Die krümelige Masse wird anschließend getrocknet und gemahlen.

Das dem Tabakstaub hinsichtlich Wirkung weit überlegene Nikotin wird gleichfalls auf aktiven Stoffen, wie Kohle, Kieselgel, Silikate usw., niedergeschlagen. Ein wirksames Mittel gegen Gartenschädlinge kann man nach E. B. Higgind[55]) erhalten, wenn man eine mit einer starken Säure, z. B. Schwefelsäure, bei Temperaturen von nicht über 60° behandelte Kohle mit einer Lösung von Nikotin belädt.

Zur kontinuierlichen Erzeugung von Nikotindämpfen stellt die Barbender Elektromaschinen G. m. b. H.[56]) eine im Prinzip aus Nikotin und Kieselgur bestehende plastische Masse her, die mit einer Hülle umgeben und in einem beheizten Hohlkörper so erhitzt werden kann, daß eine stetige Erzeugung von Nikotindämpfen möglich ist.

Eine solche plastische Masse erhält man z. B. durch Vermischen von 80 g Kieselgur, 30 g Nikotin, 10 g Wasser und 7,5 g Natriumkarbonat.

Nach H. Schotte und K. Görnitz[57]) kann als Träger für Nikotin auch ein aus Holzmehl und Kieselsäuregel bestehendes Gemisch verwendet werden. Ein solches Trägergemisch nimmt z. B. 5 Proz. Nikotin auf, ohne hierdurch im geringsten feucht oder in seiner Verstäubungs- und Haftfähigkeit beeinflußt zu werden.

Als Träger für Nikotin sind auch Silikate, z. B. Kaolin, Bentonit, Bleicherden, vorgeschlagen worden. Um eine bessere mechanische Haltbarkeit der aus Nikotin und Kaolin bestehenden Pflanzenschutzmittel zu erzielen, setzt F. Altmann[58]) dem Kaolin etwas Seife zu.

Ein gegen bohrende Insekten geeignetes Mittel stellt C. C. Hamilton[59]) in der Weise her, daß er Bentonit mit einem insektiziden Mittel, wie Nikotin, mit Wasser oder einem organischen Lösungsmittel zu einer Paste anrührt. In ähnlicher Weise bereitet auch C. R. Smith[60]) ein Insektenvertilgungsmittel: Ben-

---

[48]) Brit. P. 225262, British Dyrerstuff Corp. und V. Lefebure.

[49]) DRP. 339587, Farbenfabriken vorm. F. Bayer & Co.

[51]) USAP. 2146739, Down Chemical Co.

[52]) USAP. 2203431, M. C. Goldsworthy.

[53]) Brit. P. 500197, Franz. P. 840003, Imperial Chemical Industries Ltd. B. Collie, S. Ellingworth und A. Robertson.

[54]) DRP. 551374, Schering Kahlbaum A. G.

[55]) Brit. P. 489027, E. B. Higgind.

[56]) DRP. 564165, Barbender Elektromaschinen G. m. b. H.

[57]) DRP. 551374, Schering Kahlbaum A. G.

[58]) DRP. 412515, F. Altmann.

[59]) USAP. 2035546, C. C. Hamilton.

[60]) USAP. 2096566, C. R. Smith.

tonit wird mit Nikotin oder einem Nikotinderivat in Gegenwart von Wasser umgesetzt.

50 g Bentonit werden z. B. mit 2,5 g Nikotinhydrochlorid in 2 Liter Wasser versetzt. Hierbei werden 88 Proz. des Nikotins gebunden.

Zur Bekämpfung der Apfelmotte erweist sich nach H. Jarvis[61]) auch eine Mischung als sehr wirksam, die aus Nikotinsulfat, Schwefel und Bentonit besteht.

Trockene Nikotinpräparate werden nach G. B. Barnhill[62]) auch erhalten, wenn man auf die bei der Ölreinigung anfallenden fetthaltigen Adsorptionsmittel, wie Aktivkohle, Fullererde, Bentonit usw., Nikotin niederschlägt.

Neben Nikotin verwendet E. B. Higgind[63]) andere Stickstoffbasen, wie Pyridin, Anilin, Methylguanidin, Bruzin usw. Mit diesen Stickstoffbasen wird eine zuvor mit einer starken Säure, z. B. Schwefelsäure, bei Temperaturen von nicht über 60°, behandelte Kohle beladen.

Das aus Paraldehyd bzw. Azetaldehyd und Ammoniak hergestellte, im wesentlichen aus 2-Methyl-5-äthylpyridin bestehende Basengemisch, wird in Mischung mit Aluminiumoxyd zur Bekämpfung von Tierschädlingen, wie Würmer, Raupen usw., verwendet[64]).

Eine ähnliche Wirkung zeigen auch die Stickstoff-Alkylierungsprodukte dieser Basen.

Von A. Steindorff, R. Voss, P. Igler und O. Weickert[65]) wurde weiter gefunden, daß man die Giftigkeit des Pyridinmoleküls dadurch wesentlich verstärken kann, daß man in diese die Nitrosogruppe einführt. Diese zur Bekämpfung von Rebschädlingen, zur Vernichtung des Heu- und Sauerwurmes verwendbaren Schädlingsbekämpfungsmittel können mit Kieselgur oder Kaolin vermischt und die Mischung in Pulverform auf Pflanzenteile aufgestäubt werden.

Zur Bekämpfung von tierischen Schädlingen sind ferner solche Körper geeignet, welche am Stickstoff des Piperidinringes eine Aldehydgruppe enthalten, wie z. B. der N-Piperidoazetaldehyd, insbesondere der Piperidoazetaldehyd aus dem an sich schon giftigen 2-Methyl-5-äthylpiperidin[66]). Diese Pyridinderivate kommen mit porösen Stoffen, wie Kieselgur, Kaolin, Aluminiumoxyd, vermischt als Stäubemittel zur Anwendung. (Schluß folgt.)

[61]) H. Jarvis, Queensland agric. J. **48**, 252 (1937).
[62]) USAP. 2014609, G. B. Barnhill.
[63]) Brit. P. 489027, E. B. Higgind.
[64]) DRP. 443391, I. G. Farbenindustrie A. G.
[65]) DRP. 470514, I. G. Farbenindustrie A. G.
[66]) DRP. 470513, I. G. Farbenindustrie A. G.

Notizen.

Erwiderung auf das schriftlich mitgeteilte Schlußwort von H. Stauff bei den Diskussionsbemerkungen gelegentlich der Vorträge über die Struktur von Seifenlösungen auf der Arbeitstagung der Kolloid-Gesellschaft in Dresden.

Von K. Heß, H. Kiessig und W. Philippoff.

Da wir von dem Schlußwort von H. Stauff zu den Vorträgen von H. Kiessig und W. Philippoff erst jetzt Kenntnis erhalten haben, möchten wir dazu folgendes abschließend mitteilen:

Im Vorbericht zu seinem Vortrag teilt Stauff wörtlich mit: „Die Struktur der Seifenlösungen kann restlos auf die Gestalt des Seifenmoleküls, auf seine Wechselwirkung mit seiner Umgebung und auf das Vorhandensein eines thermodynamischen Gleichgewichtes zurückgeführt werden.“ Dieses bedeutet doch, daß Stauff eine vollkommene Beschreibung der Eigenschaften der Seifenlösungen durch die Moleküleigenschaften für gegeben hielt. Eine Wirkung von Kräften auch zwischen den Doppelmolekülschichten ist von uns gewiß nicht ausgeschlossen worden. Wir glauben aber, daß eine Erklärung des mizellaren Zustandes senkrecht zur Schichtebene zur Zeit noch nicht gegeben werden kann und daß ihre Diskussion recht kompliziert ist. Die Lösung der verschiedenen Fragen dürfte von weiteren Versuchen abhängen. Bei unserer Darstellung liegt es uns daher im gegenwärtigen Stand der Entwicklung mehr daran, die Problemstellung zu betonen, als Erklärungen zu geben. Die hierbei wesentliche experimentelle Feststellung, die Konzentrationsabhängigkeit des langen Abstandes, ist unabhängig von uns auch von Stauff gefunden, von uns indessen zuerst veröffentlicht worden [H. Kiessig und W. Philippoff, Naturwiss. **27**, 593 (1939)]. Nachdem Stauff nunmehr mit uns darüber einer Meinung ist, daß die mechanische Festigkeit der Mizelle in der Seitenrichtung größer ist als in der Längsrichtung, haben wir im übrigen den Eindruck, daß ein wesentlicher Unterschied in der Auffassung der Seifenmizelle von Stauff und uns nicht besteht.

Am 26./27. September fand auf Einladung der Süddeutschen Zellwolle A. G. in Kelheim a. d. Donau eine Forschungstagung statt über das Thema: „Kolloidchemische Probleme der Zellwolle-Forschung“ mit folgenden Vorträgen: Wergin-Dahlem: Welche Aussagen gestattet die Elektronenmikroskopie über den Aufbau der Zellulosefasern; Lieser-Halle: Wasserlösliche Zellulose; Heß-Dahlem: Einfluß von Mahlvorgängen auf die Eigenschaften von Zellulose; Ulmann-Dahlem: Struktur und Reaktionsfähigkeit der Zellulose; Erbring-Leipzig: Der kolloidchemische Zustand spinnbarer Lösungen; Kratky-Dahlem: Der übermolekulare Aufbau der wiedergefällten Zellulose; Hubert-Wolfen: Die Gelstruktur der Hydratzellulose-Zellwollen; Wannow, Über den Einfluß der Spinnbedingungen auf die Alkalilöslichkeit von Regeneratfasern aus Zellulose; Löbering-Kelheim: Wissenschaft und Technik in der Zellwoll-Forschung; Jung-Kelheim: Über das Zellulosexanthogenat; Krebs-Kelheim: Die röntgenographische Untersuchung des Spinnprozesses; Kiessig-Dahlem: Röntgenuntersuchung großer Netzebenenabstände und Untersuchung strömender Lösungen.

Der Bericht über diese Tagung, die Vorträge sowie die Diskussionsbemerkungen werden in einem der nächsten Hefte der Kolloid-Zeitschrift zum Abdruck gebracht werden.

Verantwortlicher Schriftleiter: Prof. Dr. Wo. Ostwald in Leipzig. Für die Anzeigen verantwortlich: Anton-Georg Hüwet, Dresden-Bl. Verlag von Theodor Steinkopff, Dresden und Leipzig. Buchdruckerei Albert Hille, Dresden-N. — Pl. 5.

Mitteilungen
der
KOLLOID-GESELLSCHAFT (E.V.)

Sitz der Kolloid-Gesellschaft, Leipzig C 1, Linnéstraße 2
Anschrift für Anmeldungen und Vereinssachen: Dozent Dr. Hans Erbring, Leipzig C 1, Linnéstraße 2

Anschrift für Zahlung von Mitgliedsbeiträgen:
Kolloid-Gesellschaft, Dresden-Bl., Residenzstraße 32
Postscheckkonto Dresden 34760

Oktober 1941

1. Vorsitzender: Prof. Dr. Wo. Ostwald, Leipzig C 1, Linnéstraße 2
Stellv. Vorsitzender: Prof. Dr. A. Lottermoser, Dresden A 24, Altenzeller Straße 31
Schatzmeister: Dr.-Ing. e. h. Th. Steinkopff, Dresden-Bl., Residenzstr. 32
Schriftführer: Dozent Dr. H. Erbring, Leipzig C 1, Linnéstraße 2

Mitglied der Kolloid-Gesellschaft kann jede für Kolloidwissenschaft interessierte Person oder Firma werden, gegen deren Wahl nach zweimonatiger Veröffentlichung in der Kolloid-Zeitschrift kein Einspruch erhoben wird.

Um Mitglied zu werden teilt man dem Schriftführer der Kolloid-Gesellschaft, Herrn Doz. Dr. Hans Erbring, Leipzig C 1, Linnéstr. 2, diese Absicht unter Nennung zweier befürwortender Mitglieder der Gesellschaft mit. Sind solche Mitglieder nicht bekannt, so setze man sich unter näherer Personenangabe ebenfalls mit dem Schriftführer in Verbindung, der weiteres veranlassen wird.

Die Mitgliedsbeiträge betragen für physische Personen 3 RM (für immatrikulierte Studenten und akademische Assistenten ohne feste Anstellung 1,50 RM), für juristische Personen (Firmen und Institute) 10 RM.

Zweck der Kolloid-Gesellschaft ist die Pflege der reinen und angewandten Kolloidwissenschaft und ihrer Nachbargebiete, sowie die Pflege und Förderung der persönlichen Beziehungen zwischen ihren Vertretern.

Neu-Aufnahmen

Gemäß § 3 der Satzungen erfolgt die Aufnahme neuer Mitglieder auf Antrag und Befürwortung zweier Mitglieder der Gesellschaft. Erfolgt innerhalb zweier Monate nach der Veröffentlichung kein Einspruch, so gilt die Aufnahme als vollzogen.

Demnach gelten die in der Juni- und Juli-Nummer der „Kolloid-Zeitschrift" vorgeschlagenen Personen als aufgenommen.

Neu-Anmeldungen

Durch R. E. Liesegang und Wo. Ostwald:

Benkendorff, Dr. W. G., Duisburg-Hamborn, Adolf-Engler-Str. 60.

Tagesnachrichten

Berlin. Dr. Gerhard Michael wurde an der Universität Berlin zum Dozenten für Pflanzenernährungslehre und Bodenbiologie ernannt.

Oberreg.-Rat Dr. Ziegelmayer, Berlin, erhielt einen Lehrauftrag für Wehrmachts- und Gemeinschaftsverpflegung an der Universität Frankfurt a. M.

Prof. Dr. P. Diepgen, Direktor des Instituts für Geschichte der Medizin und Naturwissenschaften an der Universität Berlin, ist zum Ehrenmitglied der Königlich Rumänischen Akademie der Naturwissenschaften ernannt worden. In gleicher Weise ehrte ihn die Fakultät für Geschichte der Medizin an der Universität Buenos Aires.

Prof. Dr. W. Heubner, Direktor des Pharmakologischen Instituts der Universität Berlin, und Prof. Dr. W. Trendelenburg, Direktor des Physiologischen Instituts der Universität Berlin, wurden zu Ehrenmitgliedern der Stefan-Tisza-Gesellschaft in Debrecen ernannt.

Braunschweig. Dr. med. habil. Erich Harms, Chefarzt der Chirurgischen Klinik des Landkrankenhauses, wurde in der Abteilung für Chemie und Pharmazie der Technischen Hochschule zum außerplanm. Professor ernannt.

Göttingen. Dr. phil. habil. Karl Dimroth ist zum Dozenten für Organische Chemie und Biochemie an der Universität Göttingen ernannt worden.

Die Mitglieder der Kolloid-Gesellschaft erhalten die Kolloid-Zeitschrift zum Vorzugspreis mit 20 % Ermäßigung

Halle a. d. S. Doz. Dr. sc. nat. H. Stamm wurde zum a. o. Prof. für anorganische Chemie und Abteilungsleiter am Chemischen Institut der Universität Halle ernannt.

Hamburg. Oberreg.-Chemierat Dr. phil. nat. R. Runkel, Leiter der Abteilung für koloniale Forstchemie des Reichsinstituts für ausländische und koloniale Forstwirtschaft, Reinbek-Hamburg, wurde mit der Vertretung der angewandten Chemie des Tropenwaldes in der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Hamburg beauftragt.

Heidelberg. Dr. rer. nat. habil. Friedrich Weygand wurde zum Dozenten für das Fach Chemie an der Universität Heidelberg ernannt.

Dr. rer. nat. Theodor Ploetz wurde zum Dozenten für organische Chemie an der Universität Heidelberg ernannt.

Köln. Dr. phil. habil. Heinrich Lange ist in der Philosophischen Fakultät der Universität zum Dozenten für das Fach Physik ernannt worden.

München. Dr. med. habil. Walter Frömel wurde zum Dozenten für Agrikulturchemie an der Universität München ernannt.

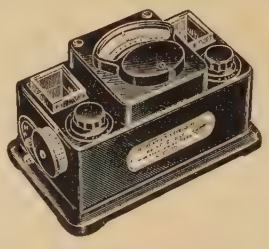
Prag. Prof. Dr. Johann Böhm ist unter Ernennung zum o. Prof. an der Deutschen Karls-Universität in Prag der Lehrstuhl für Physikalische Chemie übertragen worden.

Prof. Dr. Waldschmidt-Leitz wurde unter Ernennung zum o. Professor der Lehrstuhl für organische Chemie an der Deutschen Karls-Universität übertragen.

Salzburg. Zum Gedenken an den 400. Todestag des großen deutschen Arztes und Naturforschers Paracelsus fand in den Tagen vom 23. bis 25. September am Orte seines Sterbens in Salzburg eine Feier statt, zu der zahlreiche Gäste aus dem In- und Ausland erschienen waren.

Wien. Dr. Franz von Brücke ist zum Dozenten für Pharmakologie an der Universität Wien ernannt worden.

Lichtelektrisches Kolorimeter



Preis RM 350.–

Neues Universalmodell II. Mit Meßtrommel für die Kompensationsmethode. Gleichzeitig geeignet für die Ausschlags- und Vergleichsmethode.
Reflektoreinsatz für feste u. pulverförm. Körper.
Reagensglaseinsatz für Serienmessungen.
Zusatzgerät für Spektrallampen.
Monochromatische Filter.

Ausführliche Broschüre steht zur Verfügung.

Weitere Druckschriften: Photoelemente, Glanzmesser, Reflexionsmesser, Spaltokular, Beleuchtungsmesser, Multiflex-Galvanometer, Photoelektrische Schaltgeräte für automatische Regelung chem. Vorgänge.

DR. B. LANGE
SPEZIALFABRIK LICHTELEKTRISCHER ZELLEN UND APPARATE
Berlin-Zehlendorf, Hermannstr. 14–18
Fernruf: 85 08 88

MEMBRANFILTER
Verlangen Sie Liste Filt 5

Membranfilter
nach **Prof. Zsigmondy,** in jeder Porenweite für
Membranapparaturen
Filtration · Elektrofiltration
Dialyse · Elektrodialyse
Osmose · Elektroosmose
Membranfiltergesellschaft Sartorius-Werke A.-G. & Co., Göttingen

REAGENZIEN

UND WISSENSCHAFTLICHE PRÄPARATE

Kahlbaum

VON HÖCHSTER CHEMISCHER REINHEIT

SCHERING A.G. BERLIN N 65

PHOTOZELLEN

ORIGINAL-PRESSLER

für alle photoelektrischen **Untersuchungen** und **Forschungsarbeiten** in der *Chemie*

Höchste Betriebssicherheit und Empfindlichkeit.

SPEZIALTYPEN FÜR DAS GESAMTE SICHTBARE U. UNSICHTBARE SPEKTRUM

INFRAM G.m.b.H.
LEIPZIG C 1

Collodiumwolle

für alle technischen Zwecke
liefert in einwandfreier Beschaffenheit

Celluloidfabrik Speyer

Kirrmeier & Scherer

Speyer a. Rh.

Emil Passburg und Berthold Block

PB 80

Gesellschaft m. b. H.

Berlin-Dahlem

Peter Lennéstraße 36

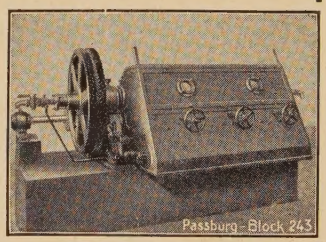
Fernsprecher: Berlin 76 53 57

Kolloidmühlen

Emulgatoren
Verdampfer
Vakuum-Trockner

Haben Sie Stoffe zu kolloidisieren, zu emulgieren, zu kristallisieren, einzudampfen, zu trocknen, zu imprägnieren, dann wenden Sie sich an uns.

Unsere **Versuchsapparate** sind für **Industrie-Laboratorien** unentbehrlich



Kühlwalze für Blättchen

A.) Geschäfts- und Kredit-**AUSKUNFTE** innerh. Deutschl. direkt v. Platz RM 0.80 bzw. RM 1.— u. Freiumschlag! (Mit Abweichungen lt. Geschäftsbeding.) — Zur weit. Einführg. erhalten Nicht-Abonnent. nur geg. Einsendg. dies. Scheines ein Verzeichn. d. Auskunftserteiler u. 10 Anfragezettel auf 1 Monat z. Probe. Gesch.-Bed.: grat. u. franko!
B.) **SPEZIALAUSKUNFTE** bei Beteiligungen usw. Nach vorheriger Vereinbarung der Gebühren mit der Zentrale.
C.) **EINZUG** von **FORDERUNGEN!**
„HANDELS-RAT" R. Sommer & Co., Auskunfts- und Inkassobüro
Postanschrift: Leipzig S. 36. (Als Inkassobüro zugelassen!)

Bitte
beziehen Sie sich bei Bestellungen u. Anfragen auf die
Kolloid-Zeitschrift

Viskosität der Kolloide

Von Dr.-Ing. **W. Philippoff,** Berlin

Etwa XVI, 450 Seiten, mit etwa 250 Abb. und zahlreichen Tab. (1941) Preis RM 45.–, geb. RM 47.–

(Handbuch der Kolloidwissenschaft Band 9.)

Dieser im Rahmen des „Handbuches der Kolloidwissenschaft" erscheinende Band „Viskosität der Kolloide" faßt alle auf diesem für die Forschung und für die Anwendung so wichtigen Gebiet vorliegenden experimentellen und theoretischen Ergebnisse zusammen und bietet somit dem Wissenschaftler und dem Praktiker einen Überblick über den derzeitigen Erkenntnisstand.
Der Verfasser, der sich mit dem Viskositätsproblem seit vielen Jahren beschäftigt und daher über große Erfahrungen verfügt, umreißt zunächst die Ziele der Viskositätsforschung und gibt dabei auch eine historische Rückschau über die Entwicklung. Alsdann behandelt er die Grundlagen der Viskosimetrie, wobei den mathematischen Theorien, der Fließkunde und den Strömungsformen umfassende Abschnitte gewidmet sind. Einen großen Teil des Inhaltes nimmt die Viskosität von kolloiden Lösungen ein, die für die Forschung und die Praxis eine besondere Bedeutung besitzt. Den Schluß des Werkes bildet ein Kapitel über die Strömungsdoppelbrechung.
Die klaren und verständlichen Ausführungen Philippoff's werden durch zahlreiche, anschauliche Abbildungen unterstützt. Ein gut angelegtes Stichwortverzeichnis erschließt den Inhalt des Buches, das sich bald den Ruf eines Standardwerkes erwerben wird.

Die neuere Entwicklung der Kolloidchemie der Stärke

Von Prof. Dr. **M. Samec**
Vorstand des Chemischen Instituts der Universität in Laibach
unter Mitarbeit von Dr. **M. Blinc**

Etwa XIV, 543 Seiten, mit 127 Abb. und 279 Tabellen. (1941) Preis RM 25.—, geb. RM 27.—

(Handbuch der Kolloidwissenschaft Band 8.)

Das neue Werk von Professor Samec, einem der besten Sachkenner der Stärkeforschung, stellt eine Ergänzung seines ebenfalls im Rahmen des „Handbuches der Kolloidwissenschaft" erschienenen Buches „Kolloidchemie der Stärke" dar. Es werden die in den letzten Jahren so überaus zahlreichen und beachtlichen Ergebnisse der Forschung auf dem Gebiet der Stärke behandelt, wobei der Verfasser Wert darauf legte, alle wichtigen und wesentlichen Arbeiten, die an vielen, für den Einzelnen selten zugänglichen Stellen veröffentlicht worden sind, zu berücksichtigen.

Kolloidchemie der Stärke

Von Prof. Dr. **M. Samec**
Vorstand des Chemischen Instituts der Universität in Laibach

XX, 509 Seiten, mit 51 Abbildungen und 286 Tabellen. (1927) Preis RM 27.—, geb. RM 28.80.

(Handbuch der Kolloidwissenschaft Band 2.)

Der Plan dieses Handbuches, die „wertbeständigen" experimentellen Resultate gegenüber den Theorien in den Vordergrund zu bringen, wird hier völlig erreicht. Referent konnte gelegentlich von Arbeiten auf diesem Gebiete feststellen, daß mit der Darstellung aus der Feder Samecs tatsächlich nicht nur der schnelle Zugang zur Literatur der Stärke gegeben, sondern auch der wesentliche Teil der Literatur so dargestellt ist, daß man in vielen Fällen ohne die Originalliteratur auskommt. Samec selbst hat sich in zahlreichen Arbeiten experimentell mit Erfolg um die Aufklärung der Kolloidnatur der Stärke bemüht; diesem Umstand verdankt es das Buch, daß es nicht lediglich Literatursammlung ist, sondern eine bei der Schwierigkeit des Stoffes sehr übersichtliche und vor allem kritische Darstellung.
Zeitschrift für Physikalische Chemie.

VERLAG VON THEODOR STEINKOPFF, DRESDEN UND LEIPZIG

A500

Nitrozellstoff

von höchster Alkohollöslichkeit
und besten Filmeigenschaften
für die Herstellung

von Polierlacken, Polituren, mildriechenden Kombinationslacken und dergleichen. Lieferung auch großer Mengen jederzeit möglich.

Collodiumwollen

der I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT FRANKFURT (MAIN) 20

KIESELGEL

das ideale Adsorptionsmittel

Unsere 5 Kieselgelsorten sind den verschiedenen Verwendungszwecken besonders angepaßt

Kieselgel Sorte A . . . . . Als Kontaktmasse und Träger von Katalysatoren, zur Raffination von Flüssigkeiten

Kieselgel Sorte Em . . . . . Zur Adsorption und Rückgewinnung von Lösemitteldämpfen, zur Gasreinigung

Kieselgel Sorte Ee . . . . . Zur Luft- und Gastrocknung, zur Feinreinigung von Gasen

Kieselgallerte . . . . . Als Grundlage für Salben und Pasten

Kieselgel feinst pulverisiert Für sanitäre Puder und dergleichen

Für wärmeempfindliche Stoffe, Pflanzenextrakte, Organpräparate unsere bewährten

KALTLUFTTROCKENANLAGEN

nach dem Kieselgelverfahren

Spezialprospekte und Literatur sowie fachm. Beratung stehen auf Wunsch kostenlos zur Verfügung

Gebr. Herrmann, Köln-Ehrenfeld 258

Telefon 50843 Grünerweg 8

Filed in Stacks

Heinrich Emanuel Merck

erkannte als einer der ersten die Notwendigkeit der Herstellung von Arzneimitteln im großen.

Er gründete 1827 die

Chemische Fabrik E. Merck
Darmstadt

und wurde damit zu einem der bedeutendsten Pioniere der chemisch-pharmazeutischen Industrie.

CHEMISCHE FABRIK
E. MERCK
DARMSTADT

3/3B

Ultraschall-Geräte

für chemische, biologische, mechanische Wirkungen

Gefügelockerung,
Dispergierungen,
Emulgierungen,
Gas-Koagulationen,
Flüssigkeits-Entgasung,
Schmelz-Beeinflussung,
Oxydationen
usw.

S+R

Verlangen Sie Liste 21 PZ 12

Dr. Steeg & Reuter * Bad Homburg

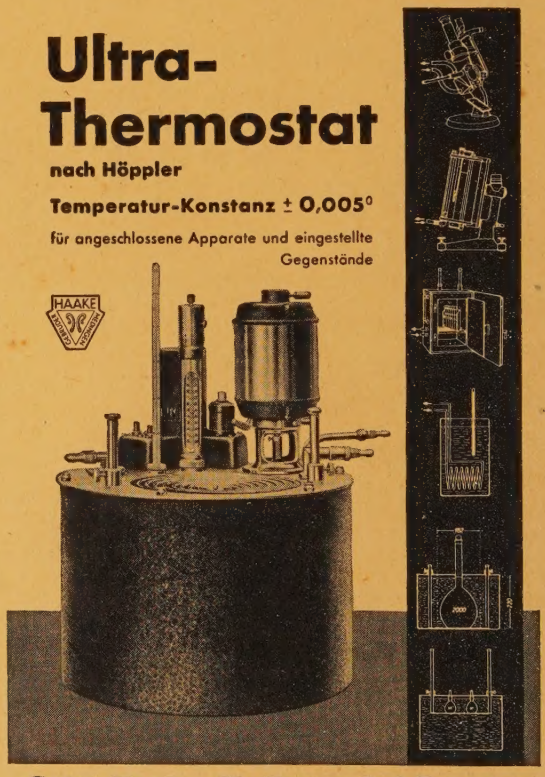
ferner: Refraktometer . . . . . Liste 21 MO 3
Halbschatten-Polarimeter . . . . Liste 21 H
Taschen-Spektroskope . . . . . Liste 21 MO 2

Ultra-Thermostat

nach Höppler

Temperatur-Konstanz ± 0,005°

für angeschlossene Apparate und eingestellte Gegenstände



Gebr. Haake, Medingen bei Dresden